

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-189001

[ST.10/C]:

[JP2002-189001]

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎

出証番号 出証特2003-3033687

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03433

【提出日】 平成14年 6月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 岡 裕

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西元 勝一

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

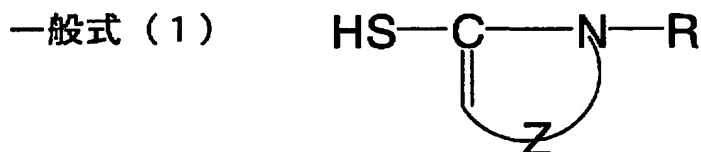
【発明の名称】 熱現像感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上の一方の面上にバインダー、有機銀塩、銀イオン用還元剤および感光性ハロゲン化銀を含む少なくとも 1 層の画像形成層を有する、レーザー光で露光されることを特徴とする熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が 5 モル % 以上 100 モル % 以下であり、かつ含窒素複素環化合物を少なくとも 1 種類含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 前記含窒素複素環化合物が下記一般式（1）で表される化合物から選ばれることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【化 1】



式中、Z は、窒素原子を少なくとも 2 つ以上含む 5 員環または 6 員の複素芳香族環を形成するための原子群を表す。R は、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、およびアリール基を表す。

【請求項 3】 前記感光性ハロゲン化銀の粒子サイズが 5nm 以上 100nm 以下であることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記感光性ハロゲン化銀が、前記の有機銀塩の存在しない状態で粒子形成および化学増感された粒子であることを特徴とする、請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 前記感光材料が有機ポリハロゲン化合物を含有することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【 0 0 0 3 】

一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【 0 0 0 4 】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許 3 1 5 2 9 0 4 号、同 3 4 5 7 0 7 5 号の各明細書および B. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」 (イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 2 頁、1 9 9 6 年) に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒 (例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩 (例、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温 (例えば 8 0 ° C 以上) に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触

媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許2910377号、特公昭43-4924号をはじめとする多くの文献に開示され、そして熱現像感光材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャーFM-DP Lが発売された。

【 0 0 0 5 】

有機銀塩を利用した熱画像形成システムの製造においては、溶剤塗布により製造する方法と、主バインダーとしてポリマー微粒子を水分散として含有する塗布液を塗布・乾燥して製造する方法がある。後者の方法は溶剤の回収等の工程が不要なため製造設備が簡単であり、かつ大量生産に有利である。

【 0 0 0 6 】

この様な有機銀塩を利用した画像形成システムは、定着工程がないため現像処理後の画像保存性、特に光が当たったときのプリントアウトの悪化が大きな問題であった。このプリントアウトを改良する手段として有機銀塩をコンバージョンすることによって形成したAgIを利用する方法がUS-6143488、EP0922995に開示されている。しかしながらここで開示されたような有機銀塩をヨードでコンバージョンする方法では十分な感度を得ることが出来ず現実のシステムを組むことは困難であった。その他AgIを利用した感材としてはW097-48014, W048015、US-6165705、特開平8-297345、特許第2785129等に記載があるが、いずれも十分な感度・かぶりレベルを達成できておらず、レーザー露光感材としての実用に耐えるものではなかった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、高感度で低いDmin、高いDmaxを持ち、かつ処理後の光画像保存性に優れた熱現像感光材料を提供することである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の手段により解決される。

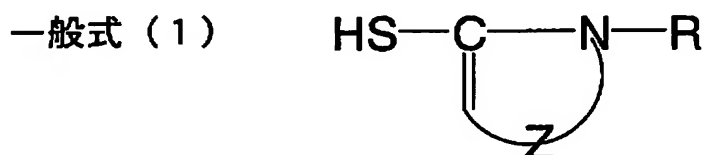
1) 支持体上の一方の面上にバインダー、有機銀塩、銀イオン用還元剤および

感光性ハロゲン化銀を含む少なくとも1層の画像形成層を有する、レーザー光で露光されることを特徴とする熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が5モル%以上100モル%以下であり、かつ含窒素複素環化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする熱現像感光材料。

2) 前記含窒素複素環化合物が下記一般式(1)で表される化合物から選ばれることを特徴とする、1)に記載の熱現像感光材料。

【0009】

【化2】



【0010】

式中、Zは、窒素原子を少なくとも2つ以上含む5員環または6員の複素芳香族環を形成するための原子群を表す。Rは、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、およびアリアル基を表す。

3) 前記感光性ハロゲン化銀の粒子サイズが5nm以上100nm以下であることを特徴とする、1)または2)に記載の熱現像感光材料。

4) 前記感光性ハロゲン化銀が、前記の有機銀塩の存在しない状況で粒子形成および化学増感された粒子であることを特徴とする、1)から3)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

5) 前記感光材料が有機ポリハロゲン化合物を含有することを特徴とする1)から4)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

6) 前記感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であることを特徴とする1)から5)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

1. 熱現像感光材料

本発明の熱現像感光材料は、支持体の少なくとも一方面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有している。また、好ましくは画像形成層の上に表面保護層、あるいはその反対面にバック層やバック保護層などを有してもよい。

これらの各層の構成、およびその好ましい成分について詳しく説明する。

【 0 0 1 2 】

1 - 1 . 画像形成層

1 - 1 - 1 . 感光性ハロゲン化銀

1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が5モル%以上、100モル%以下であることが重要である。残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀またはチオシアン酸銀や磷酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

さらに、ヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であると好ましく80モル%以上100モル%以下であるとさらに好ましく、特に85モル%以上100モル%以下、ないし90モル%以上100モル%以下であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

【 0 0 1 4 】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【 0 0 1 5 】

2) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、粒子サイズは特に重要である。ハロゲン化銀のサイズが大きいと、必要な最高濃度を達成するために必要なハロゲン化銀の塗布量が増加する。本発明者は、本発明で好ましく用いられるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、その塗布量が多いと現像が著しく抑制され低感化するとともに現像の時間に対する濃度安定性が悪化し好ましくなく、そのため一定以上の粒子サイズでは所定の現像時間で最高濃度が得られないことを見出した。一方、その添加量を制限すればヨウ化銀ながら十分な現像性を有することを発見した。

【 0 0 1 6 】

この様に高ヨウ化銀を用いた場合、十分な最高光学濃度を達成するためには、ハロゲン化銀粒子のサイズは従来の臭化銀や低ヨウド含量のヨウ臭化銀に比べて十分に小さいことが必要である。好ましいハロゲン化銀の粒子サイズは5 nm以上70 nm以下であり、さらに5 nm以上55 nm以下であることが好ましい。特に好ましくは10 nm以上45 nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡により観察した投影面積と同面積の円像に換算したときの直径の平均をいう。

【 0 0 1 7 】

3) 塗布量

この様なハロゲン化銀粒子の塗布量は、後述する非感光性有機銀塩の銀1モルに対して0.5モル%以上15モル%以下、好ましくは0.5モル%以上12モル%以下、10モル%以下であることがさらに好ましい。1モル%以上9モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは1モル%以上7モル%以下である。本発明者の見出したヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀による著しい現像抑制を押さえるためには、この添加量の選択は極めて重要である。

【 0 0 1 8 】

4) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサ

ーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法、特開平11-352627号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

【 0 0 1 9 】

5) 粒子形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体粒子、八面体粒子、14面体粒子、12面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができる。とくに、12面体粒子、14面体粒子、と平板状粒子が好ましい。本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R.L.JENKINS et al. J of Phot. Sci. Vol.28 (1980)のp164-Fig1に示されているような接合粒子が挙げられる。同Fig.1に示されているような平板上粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【 0 0 2 0 】

6) 重金属

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対

し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

【 0 0 2 1 】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【 0 0 2 2 】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【 0 0 2 4 】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

【 0 0 2 5 】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感

工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【 0 0 2 6 】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 9 6 質量%を添加した後から開始してもよく、9 8 質量%添加した後から開始するのがより好ましく、9 9 質量%添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄 (II) の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【 0 0 2 7 】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子 (例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046～0050、特開平11-65021号段落番号0025～0031、特開平11-119374号段落番号0242～0250に記載されている。

【 0 0 2 8 】

7) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【 0 0 2 9 】

8) 化学増感

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、未化学増感でもよいが、カルコゲ

ン増感法、金増感法、還元増感法の少なくとも1つの方法で化学増感されるのが好ましい。カルコゲン増感法としては、硫黄増感法、セレン増感法およびテルル増感法が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌 3 0 7 巻 3 0 7 1 0 5 号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いる事が出来る。

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-（4-メチル-2-チアゾリル）チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソーオキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、ヘキサチオカン-チオン）、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

【 0 0 3 1 】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭 4 3 - 1 3 4 8 9 号、同 4 4 - 1 5 7 4 8 号、特開平 4 - 2 5 8 3 2 号、同 4 - 1 0 9 3 4 0 号、同 4 - 2 7 1 3 4 1 号、同 5 - 4 0 3 2 4 号、同 5 - 1 1 3 8 5 号、特願平 4 - 2 0 2 4 1 5 号、同 4 - 3 3 0 4 9 5 号、同 4 - 3 3 3 0 3 0 号、同 5 - 4 2 0 3 号、同 5 - 4 2 0 4 号、同 5 - 1 0 6 9 7 7 号、同 5 - 2 3 6 5 3 8 号、同 5 - 2 4 1 6 4 2 号、同 5 - 2 8 6 9 1 6 号などに記載されているセレン化合物を用いる事が出来る。

【 0 0 3 2 】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチ

ルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチルトリメチルセレノ尿素)、セレノアミド類(例えば、セレノアミド、N, N-ジエチルフェニルセレノアミド)、フォスフィンセレニド類(例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレニド)、セレノフォスフェート類(例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート)、セレノケトン類(例えば、セレノベンゾフェノン)、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭46-4553号、同52-34492号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いる事が出来る。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

【0033】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4-224595号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208186号、同6-208184号、同6-317867号、同7-140579号、同7-301879号、同7-301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いる事が出来る。

【0034】

具体的には、フォスフィンテルリド類(例えば、ブチルジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシジフェニルフォスフィンテルリド)、ジアシル(ジ)テルリド類(例えば、ビス(ジフェニルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)テルリド、ビス(N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル)テルリド、ビス(エトキシカルボニル)テルリド)、テルロ尿素類(例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素)テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル(

ジ) テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式 (II), (III), (IV) で示される化合物がより好ましい。

【 0 0 3 5 】

特に本発明のカルコゲン増感においてはセレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。

【 0 0 3 6 】

金増感においては、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレニドなどでありこれらにくわえて、米国特許第2642361号、同5049484号、同5049485号、同5169751号、同5252455号、ベルギー特許第691857などに記載の金化合物も用いることが出来る。また P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事も出来る。

【 0 0 3 7 】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて用いることが好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレントテルル増感、金硫黄セレントテルル増感である。

【 0 0 3 8 】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。

【 0 0 3 9 】

本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-2} モル程度を用いる。

同様に、本発明で用いられる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル～ 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-3} モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあるが、p A g としては 8 以下、好ましくは 7. 0 以下より 6. 5 以下、とくに 6. 0 以下、および p A g が 1. 5 以上、好ましくは 2. 0 以上、特に好ましくは 2. 5 以上の条件であり、p H としては 3 ～ 1 0、好ましくは 4 ～ 9、温度としては 2 0 ～ 9 5℃、好ましくは 2 5 ～ 8 0℃程度である。

【 0 0 4 0 】

本発明においてカルコゲン増感や金増感に加えて、さらに還元増感も併用することができる。とくにカルコゲン増感と併用するのが好ましい。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でもよい。また、乳剤の p H を 8 以上または p A g を 4 以下に保持して熟成することにより還元増感することも好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル～ 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-6} モル～ 5×10^{-2} モルである。

【 0 0 4 1 】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第 293,917 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、金増感、カルコゲン増感、の少なくとも1つの方法で化学増感されていることが高感度の熱現像感光材料を設計する点から好ましい。

【 0 0 4 2 】

9) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は特に600nm以上900nm以下、または300nm以上500nm以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【 0 0 4 3 】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【 0 0 4 4 】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、1光子で2電子を発生させる化合物としてFED増感剤 (Fragmentable electron donating sensitizer) を含有してもよい。

F E D増感剤としては、米国特許第5747235号、同5747236号、同6054260号、同5994051号、特願2001-86161号に記載の化合物が好ましく用いられる。F E D増感剤の添加する工程としては、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光材料製造工程のどの段階でも良い。添加量としては、種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7} \sim 10^{-1}$ モル、より好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-1}$ モルである。

【 0 0 4 6 】

1 0) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で $0.2 \log E$ 以上の差を持たせることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

1 1) ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

本発明の感光性ハロゲン化銀の粒子は、非感光性有機銀塩の存在しないところで形成され、化学増感されることが特に好ましい。有機銀塩に対してハロゲン化剤を添加することによってハロゲン化銀を形成する方法では十分な感度が達成できない場合があるからである。

ハロゲン化銀と有機銀塩を混合する方法としては、別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があげられる。いずれの方法でも本発明の効果を好ましく得ることができる。

【 0 0 4 8 】

1 2) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳”液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【 0 0 4 9 】

1 - 1 - 2. 有機銀塩の説明

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオン供給体として機能し、銀画像を形成せしめる銀塩である。有機銀塩は還元剤により還元されうる銀イオンを供給できる任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪酸銀塩の好ましい例としては、リグノセリン酸、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、エルカ酸およびこれらの混合物などを含む。本発明においては、これら脂肪酸銀の中でも、ベヘン酸銀含有率が好ましくは50モル%以上、より好ましくは85モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上の脂肪酸銀を用いることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明に用いることのできる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状いずれでもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。また、長軸と単軸の長さの

比が5以下の短針状、直方体、立方体またはジャガイモ状の不定形粒子も好ましく用いられる。これらの有機銀粒子は長軸と単軸の長さの比が5以上の長針状粒子に比べて熱現像時のカブリが少ないという特徴を有している。特に、長軸と単軸の比が3以下の粒子は塗布膜の機械的安定性が向上し好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした (c は b と同じであってもよい。) とき、短い方の数値 a 、 b で計算し、次のようにして x を求める。

$$x = b / a$$

【0051】

このようにして200個程度の粒子について x を求め、その平均値 x (平均) としたとき、 x (平均) ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 、より好ましくは $2.0 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 である。因みに針状とは $1 \leq x$ (平均) < 1.5 である。

【0052】

りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ が好ましく $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.20 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1.05以上4以下、さらに好ましくは1.1以上3以下、特に好ましくは1.1以上2以下である。

【0053】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射

し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【 0 0 5 4 】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開20 00-7683号、同2000-72711号、特願平11-348228～30号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

【 0 0 5 5 】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明では、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 1 mol に対し 1 mol% 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.1 mol% 以下であり、さらに好ましいのは積極的な感光性銀塩の添加を行わないものである。

【 0 0 5 6 】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は 1～30 モル% の範囲が好ましく、更に 2～20 モル%、特に 3～15 モル% の範囲が好ましい。混合する際に 2 種以上の有機銀塩水分散液と 2 種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【 0 0 5 7 】

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、ハロゲン化銀も含めた全塗布銀量として $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ である。特に、画像保存性を向上させるためには、全塗布銀量が 1.8 g/m^2 以下、より好ましくは 1.6 g/m^2 であることが好ましい。本発明の好ましい還元剤を使用すれば、このような低銀量においても十分な画像濃度を得ること

が可能である。

【0058】

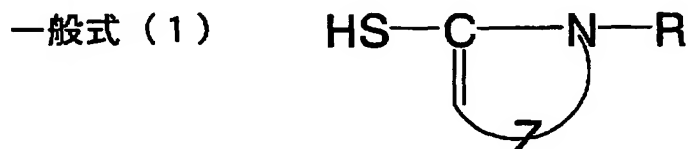
1-1-3. 含窒素複素環化合物

含窒素複素環化合物とは、環式構造をもつ化合物であって窒素を含有するものをいう。炭素と窒素以外の他の原子を有する複素環化合物であっても良いが、少なくとも窒素原子を1つ含有する。好ましくは窒素原子を2つ以上含有する複素環化合物である。環の大きさは3員環から大環状化合物までを含むが、5員環または6員環が好ましい。この複素環化合物は置換基の有無を問わないが、置換基を有することが好ましい。置換基としてはアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、ウレイド基、スルファモイル基、メルカプト基などが挙げられるがこれらに限定されず、アリール基、メルカプト基が好ましい。

【0059】

含窒素複素環化合物の中でも、次に示す一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【化3】



【0060】

一般式(1)において、Zは、窒素原子を少なくとも2つ以上含む5員環または6員の複素芳香族環を形成するための原子群を表す。Zは、窒素原子を少なくとも2つ以上含み、さらに炭素、酸素、硫黄、セレンニウム、テルリウムから選ばれる原子からなる5員および6員の複素芳香族環を形成するための原子群であることが好ましい。また、Zは、置換基を有していてもよい。この置換基同士が結合して、環状構造を有し、Zが形成する環状構造と縮合環を形成してもよい。右して本複素芳香族環の具体例としては、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアジアゾール、チアジアジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジンなどが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

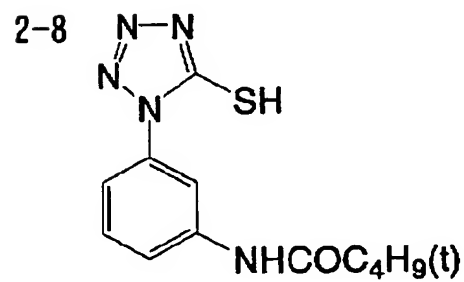
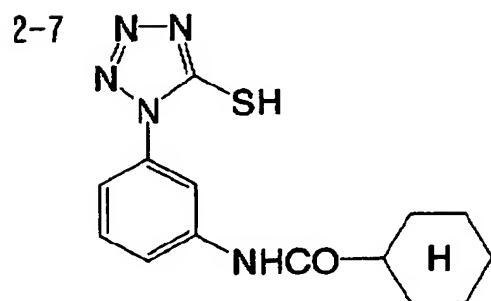
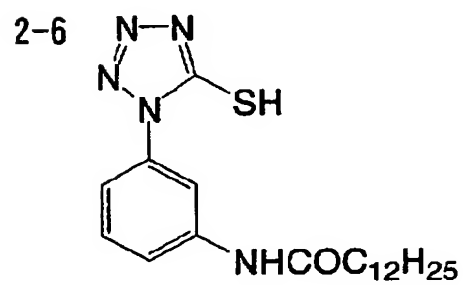
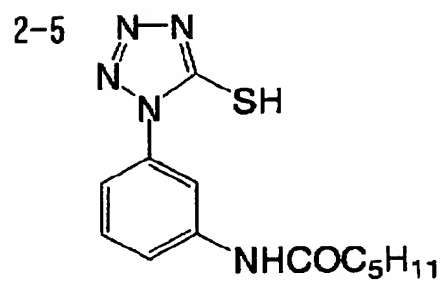
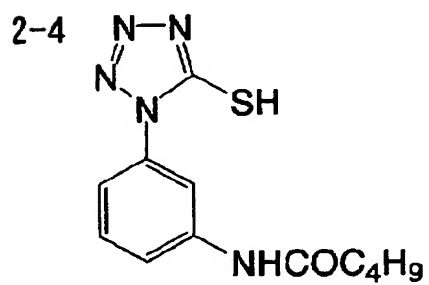
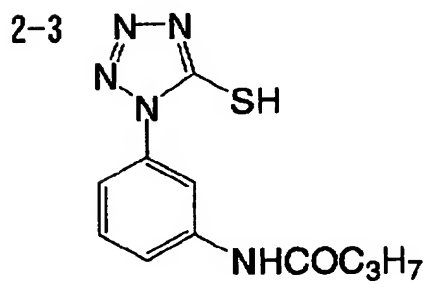
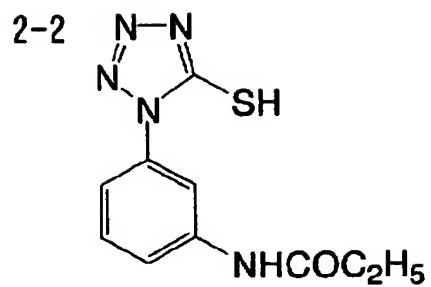
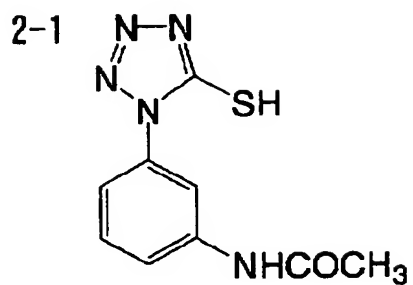
一般式 (1) において、R は、水素原子：アルキル基（メチル、エチル、プロピル、シクロヘキシル基など）：アラルキル基（ベンジル基など）：アルコキシ基（メトキシ、エトキシ基など）：アリール基（フェニル、ナフチル基など）：置換基（アミノ基、アミド基、スルホンアミド基（メチルスルホンアミド基など）、ウレイド基、ウレタン基（メチルウレタン基、エチルウレタン基など）、アリールオキシ基（フェノキシ、ナフトキシ基など）、スルファモイル基、カルバモイル基（エチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基など）、アリール基（フェニル、ナフチル基など）、アルキルチオ基（メチルチオ、ヘキシルチオ基など）、アリールチオ基（フェニルチオ基など）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、沃素など）、スルホン酸基、カルボン酸基、シアノ基、カルボキシ基もしくはその塩、またはリン酸アミド基）で置換されたアルキル基：置換基（アミノ基、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、ウレタン基、アリールオキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、スルホン酸基、カルボン酸基、シアノ基、カルボキシ基もしくはその塩、またはリン酸アミド基）で置換されたアリール基を表す。これらの基はさらに置換基を有していてもよく、この置換基としては上記の R として挙げた基などが挙げられる。R の総炭素数は 0 ～ 2 0 が好ましい。

【 0 0 6 2 】

以下、一般式 (1) で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

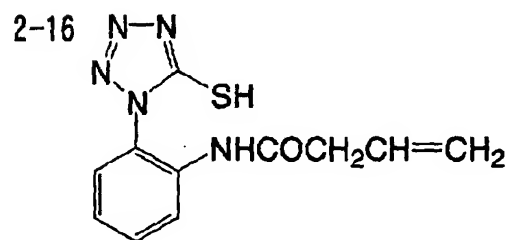
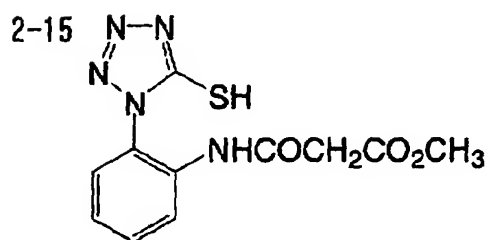
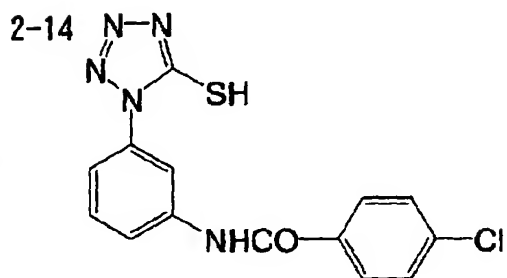
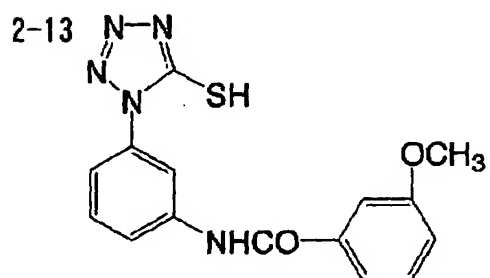
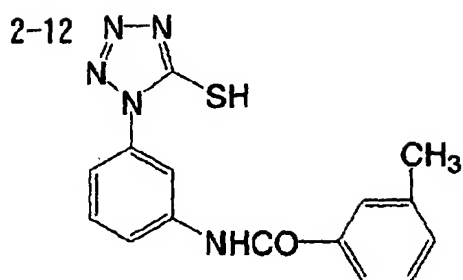
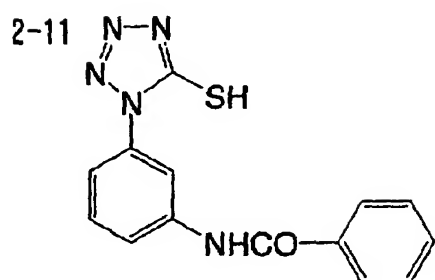
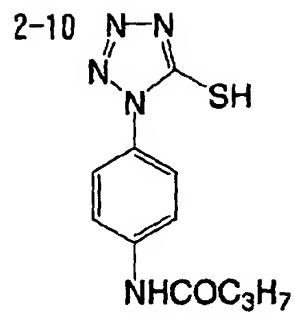
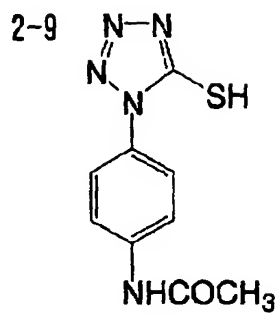
【 0 0 6 3 】

【化 4】



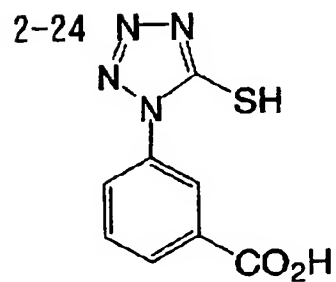
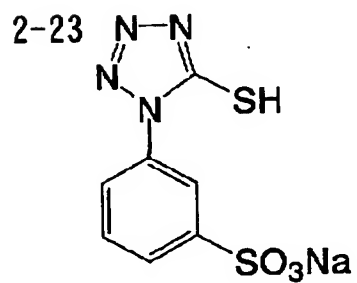
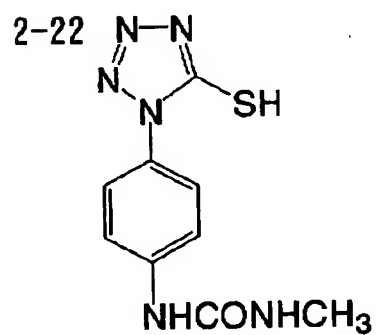
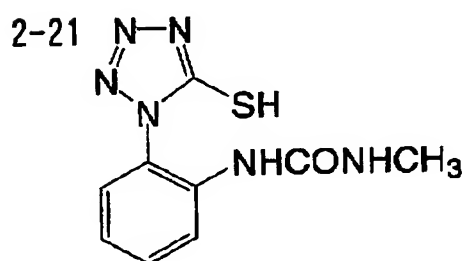
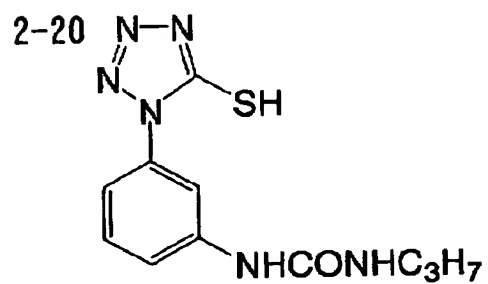
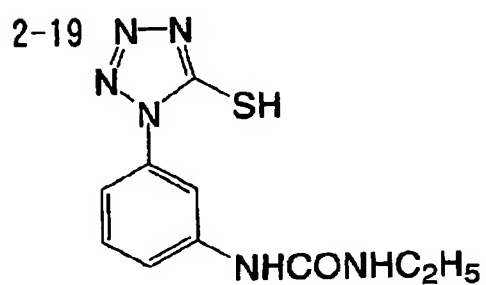
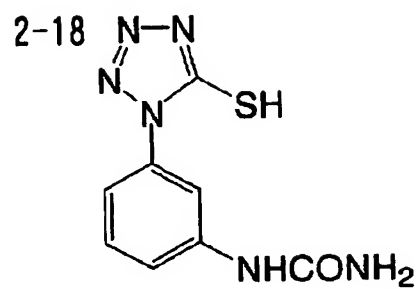
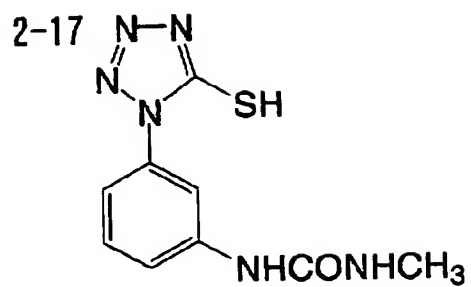
【 0 0 6 4 】

【化 5】



【0065】

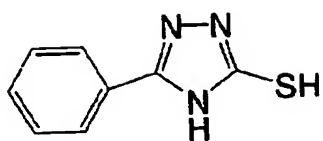
【化 6】



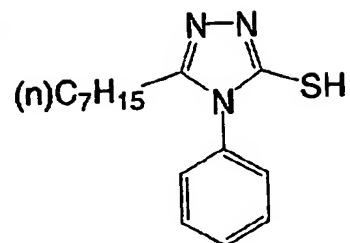
【0066】

【化 7】

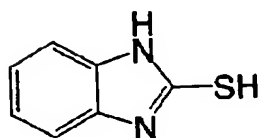
2-25



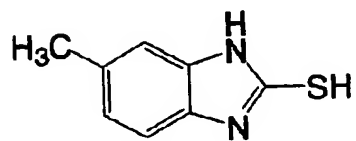
2-26



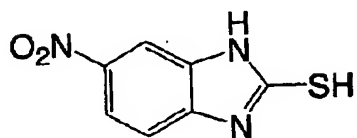
2-27



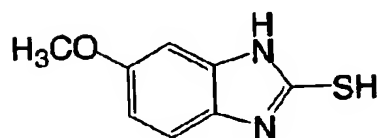
2-28



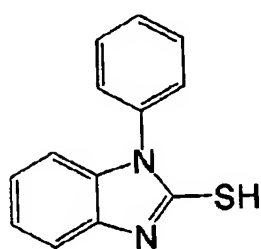
2-29



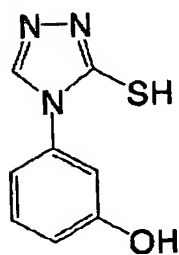
2-30



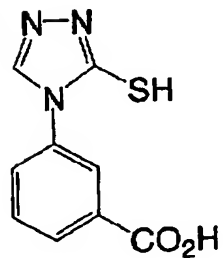
2-31



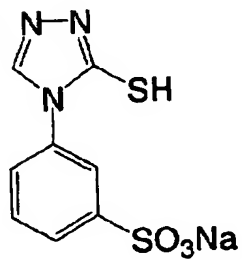
2-32



2-33

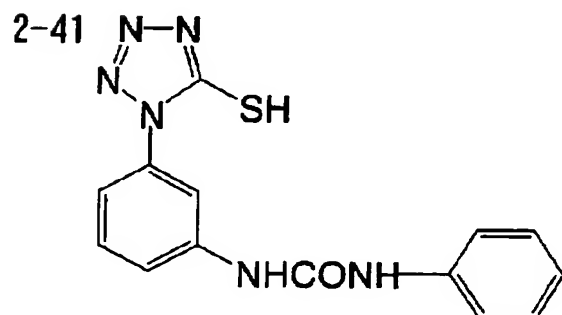
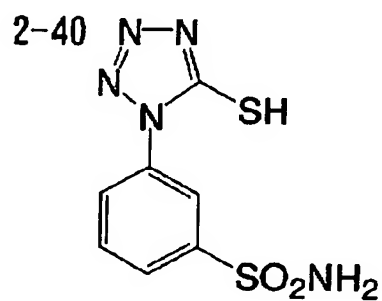
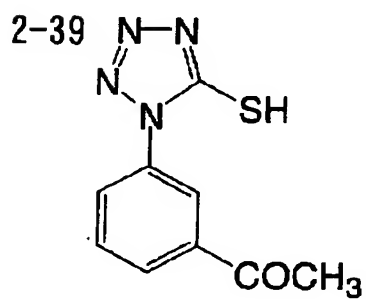
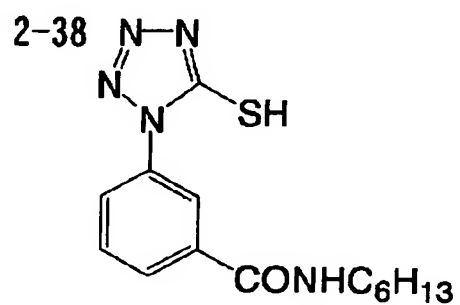
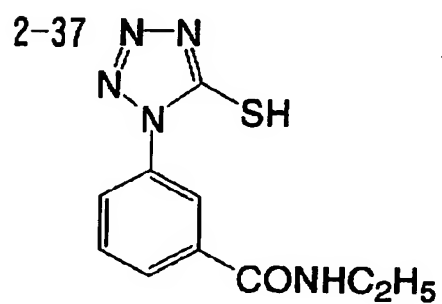
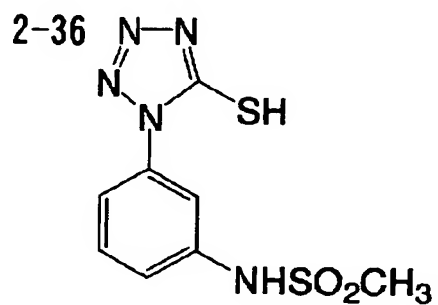
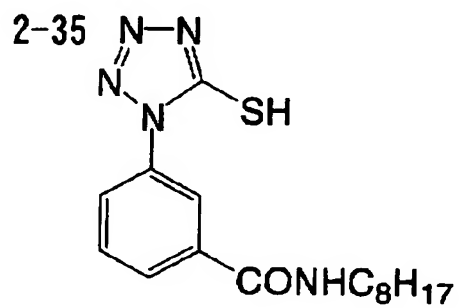


2-34



【0067】

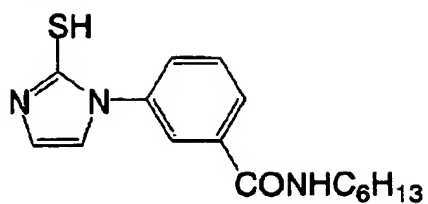
【化 8】



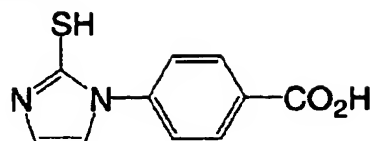
【0068】

【化 9】

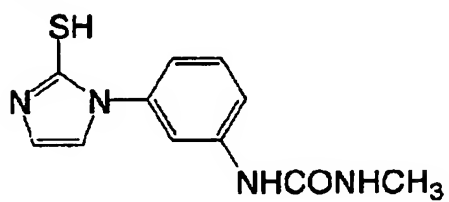
2-42



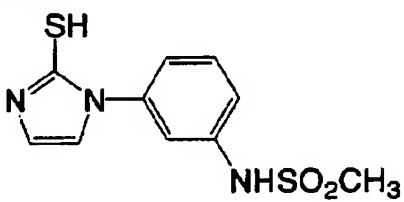
2-43



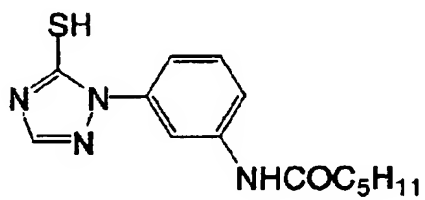
2-44



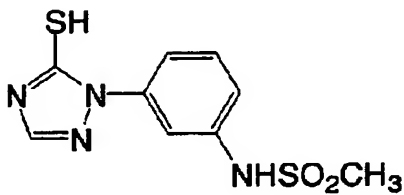
2-45



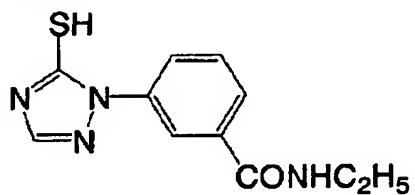
2-46



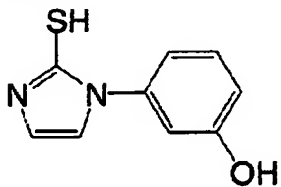
2-47



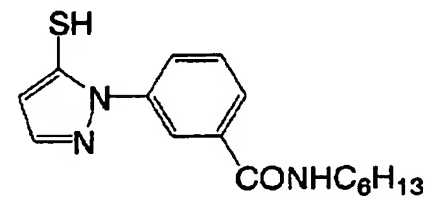
2-48



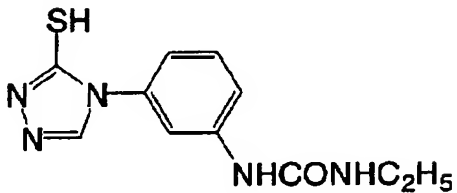
2-49



2-50



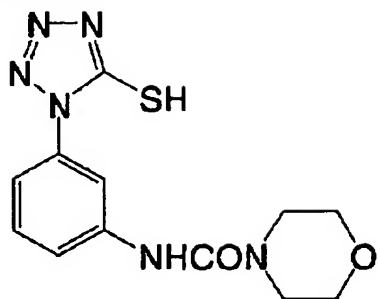
2-51



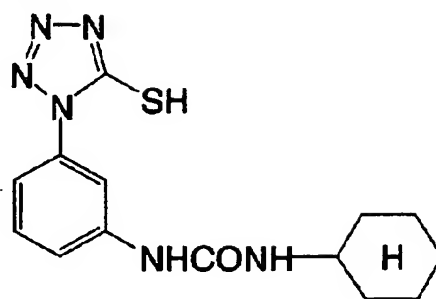
【0069】

【化 10】

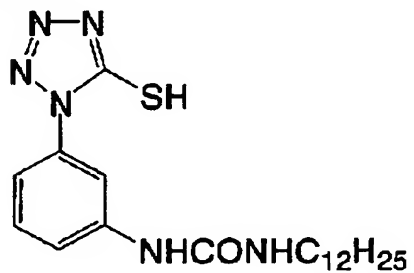
2-52



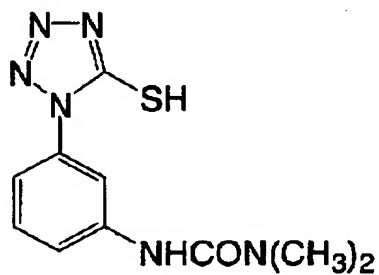
2-53



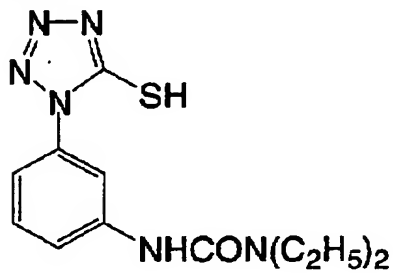
2-54



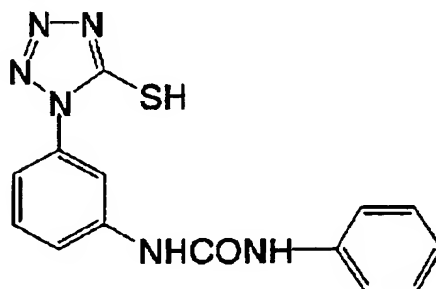
2-55



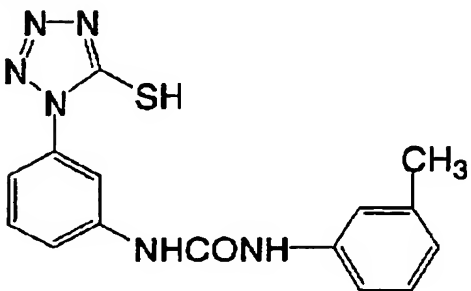
2-56



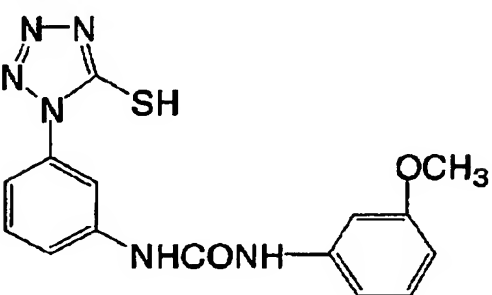
2-57



2-58

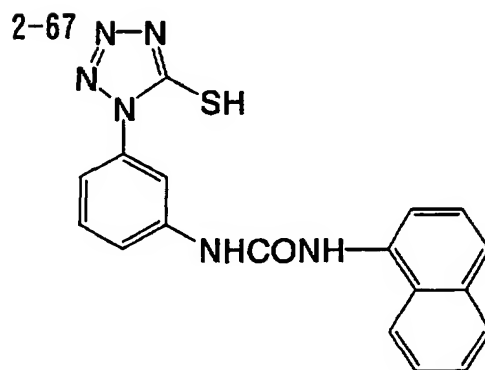
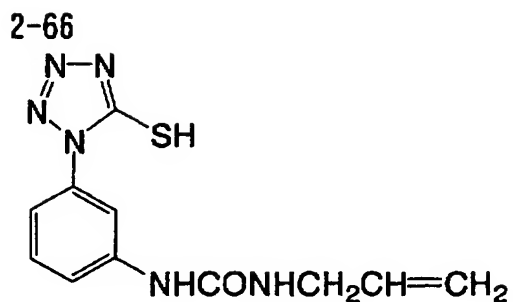
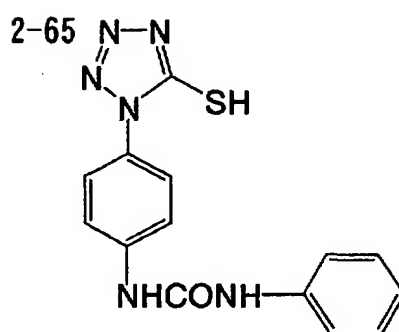
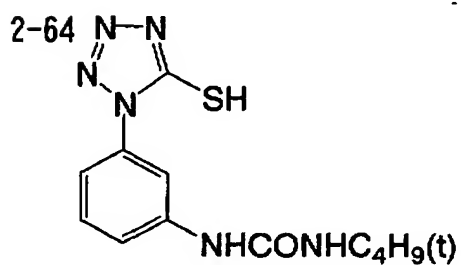
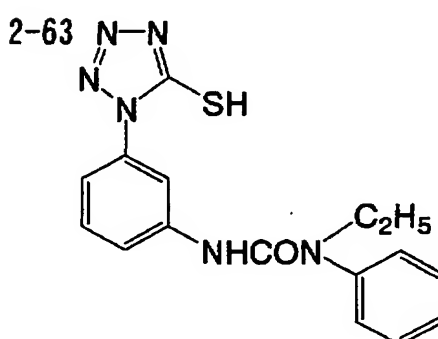
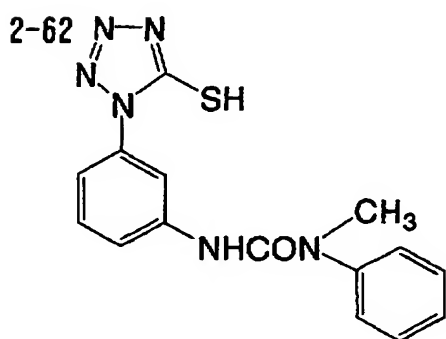
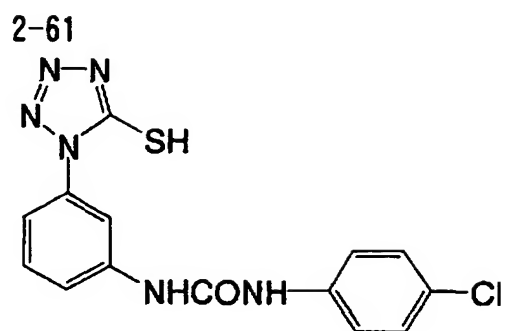
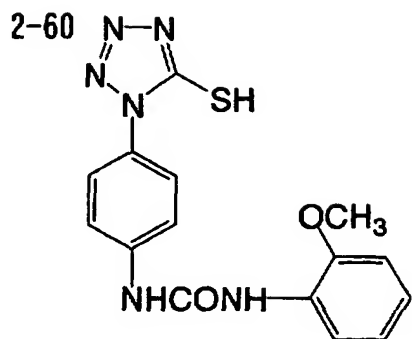


2-59



【0070】、

【化 11】



【0071】

一般式(1)で表される化合物は、水あるいは適当な有機溶媒、例えばアルコ

ール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。さらに、固体分散法として知られている方法によって、一般式（１）で表される化合物の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることもできる。

【 0 0 7 2 】

一般式（１）で表される化合物は、支持体上のハロゲン化銀を含む層、所謂ハロゲン化銀乳剤層（感光性層）側の層であればどの層にも含ませることができるが、ハロゲン化銀乳剤層あるいはそれに隣接する層に含ませることが好ましい。

また、一般式（１）の添加量はハロゲン化銀１モル当たり好ましくは、 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルである。

【 0 0 7 3 】

1 - 1 - 4 . 還元剤

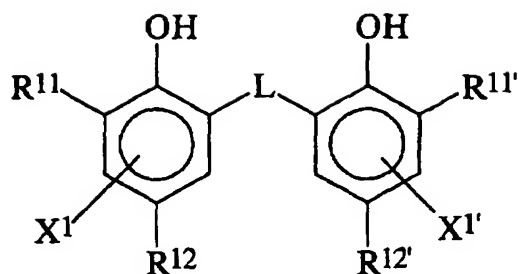
本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤である熱現像剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であってよい。このような還元剤の例は、特開平11-65021号の段落番号0043～0045や、欧州特許公開第0803764A1号の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。

本発明に用いられる好ましい還元剤は、次の一般式（R）で表される化合物が好ましく、これらについて詳細に説明する。

【 0 0 7 4 】

一般式（R）

【化 12】



【0075】

一般式 (R) においては、 R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に炭素数 1～20 のアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0076】

各置換基について詳細に説明する。

1) R^{11} および $R^{11'}$

R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に置換または無置換の炭素数 1～20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

【0077】

2) R^{12} および $R^{12'}$ 、 X^1 および $X^{1'}$

R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

X^1 および $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【0078】

3) L

L は $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R^{13} の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

【0079】

アルキル基の置換基の例は R^{11} の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【0080】

4) 好ましい置換基

R^{11} および $R^{11'}$ として好ましくは炭素数 3 ～ 15 の 2 級または 3 級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 R^{11} および $R^{11'}$ としてより好ましくは炭素数 4 ～ 12 の 3 級アルキル基で、その中でも *t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

【0081】

R^{12} および $R^{12'}$ として好ましくは炭素数 1 ～ 20 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

【0082】

X^1 および $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【 0 0 8 3 】

L は好ましくは $-\text{CHR}^{13}$ - 基である。

【 0 0 8 4 】

R^{13} として好ましくは水素原子または炭素数 1 ～ 1 5 のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4 - トリメチルペンチル基が好ましい。 R^{13} として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【 0 0 8 5 】

R^{13} が水素原子である場合、 R^{12} および $\text{R}^{12'}$ は好ましくは炭素数 2 ～ 5 のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

【 0 0 8 6 】

R^{13} が炭素数 1 ～ 8 の 1 級または 2 級のアルキル基である場合、 R^{12} および $\text{R}^{12'}$ はメチル基が好ましい。 R^{13} の炭素数 1 ～ 8 の 1 級または 2 級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【 0 0 8 7 】

R^{11} 、 $\text{R}^{11'}$ および R^{12} 、 $\text{R}^{12'}$ とがいずれもメチル基である場合、 R^{13} は 2 級のアルキル基であることが好ましい。この場合、 R^{13} の 2 級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1 - エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

【 0 0 8 8 】

上記還元剤は、 R^{11} 、 $\text{R}^{11'}$ および R^{12} および $\text{R}^{12'}$ 、および R^{13} の組合せにより、種々の熱現像性能が異なる。2 種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては還元剤を 2 種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

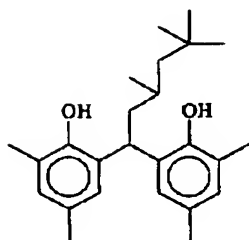
【 0 0 8 9 】

以下に本発明の一般式 (R) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0090】

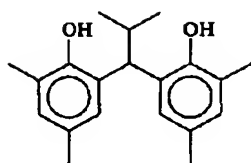
【化13】

(R - 1)



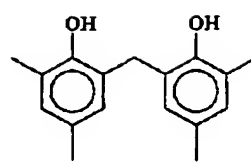
(R-4)

(R-2)

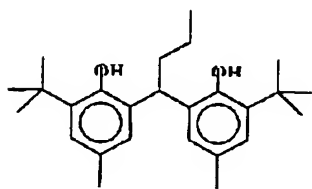


(R-5)

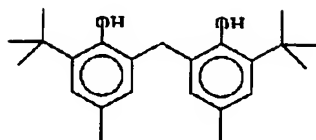
(R-3)



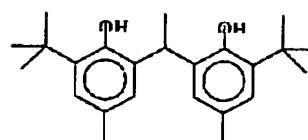
(R-6)



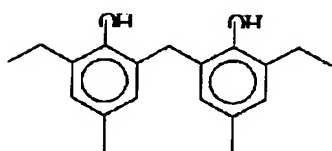
(R-7)



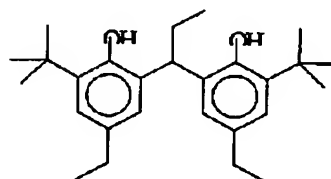
(R-8)



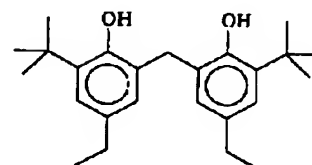
(R-9)



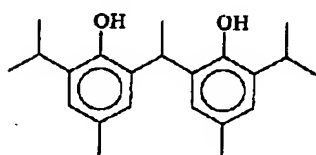
(R-10)



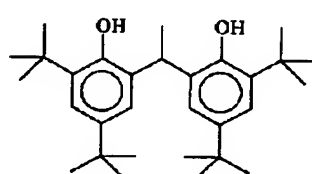
(R-11)



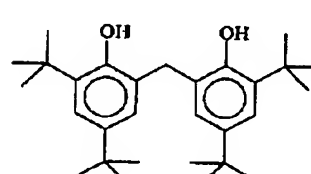
(R-12)



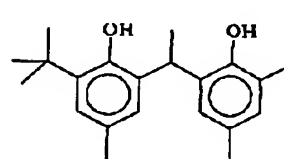
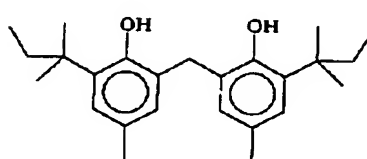
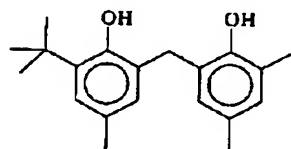
(R-13)



(R-14)



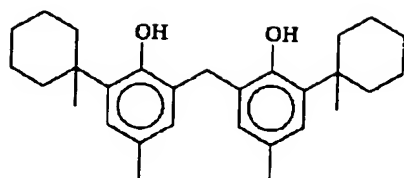
(R-15)



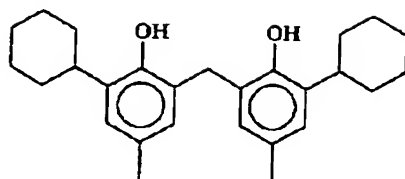
【0091】

【化 14】

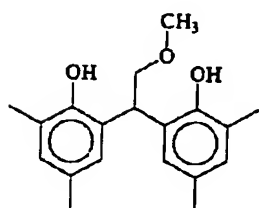
(R-16)



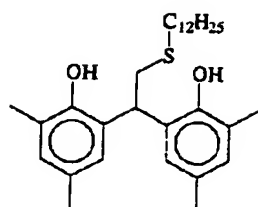
(R-17)



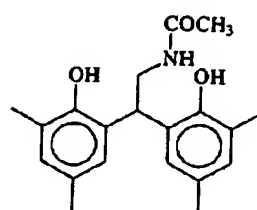
(R-18)



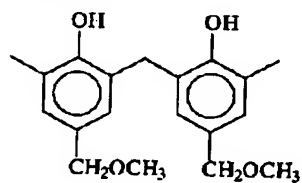
(R-19)



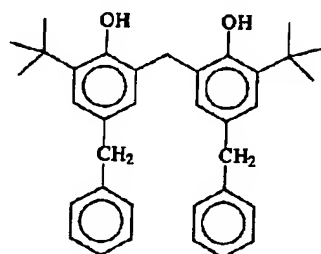
(R-20)



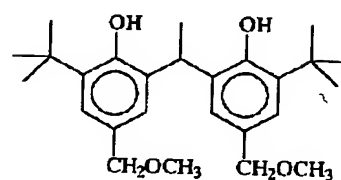
(R-21)



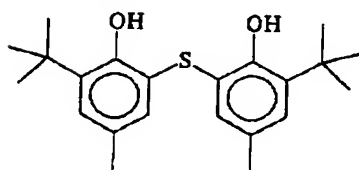
(R-22)



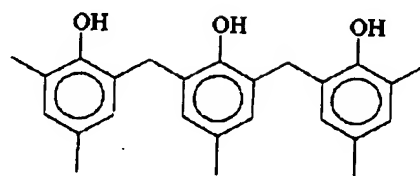
(R-23)



(R-24)



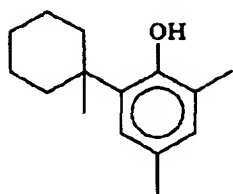
(R-25)



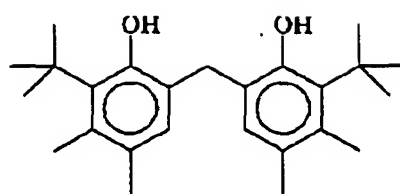
【0092】

【化15】

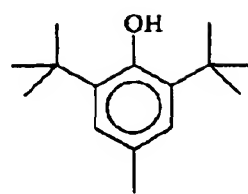
(R-26)



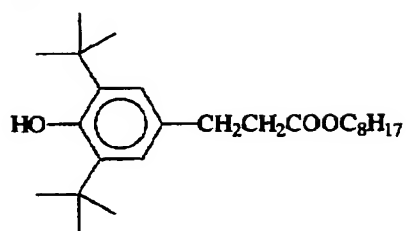
(R-27)



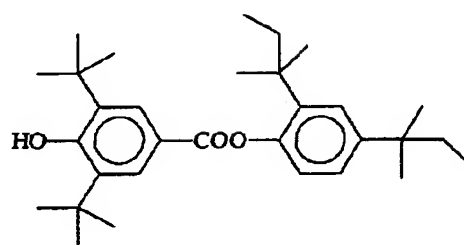
(R-28)



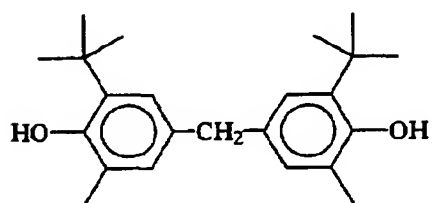
(R-29)



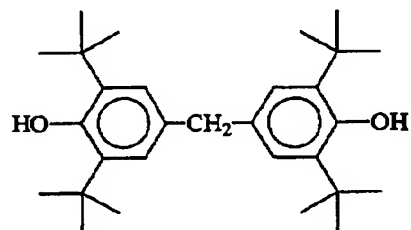
(R-30)



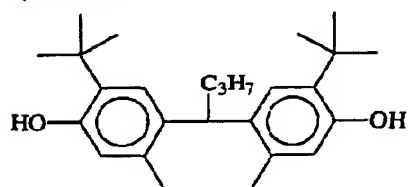
(R-31)



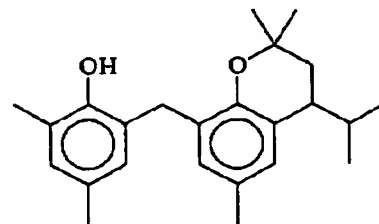
(R-32)



(R-33)



(R-34)



【0093】

本発明において還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40モ

ル%で含まれることがさらに好ましい。

【 0 0 9 4 】

本発明の還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

【 0 0 9 5 】

本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

【 0 0 9 6 】

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。好ましくは、サンドミルを使った分散方法である。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【 0 0 9 8 】

特に好ましいのは、還元剤の固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ $0.01\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ ~ $5\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $1\ \mu\text{m}$ の微粒子として添加するのが好ましい。本願においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

【 0 0 9 9 】

1-1-5. 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号や特開2000-330234号等に記載の一般式（A）で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開2001-92075号記載の一般式（II）で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号や特開平11-15116号等に記載の一般式（I）、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物、特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

【0100】

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物および特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が特に好ましい。

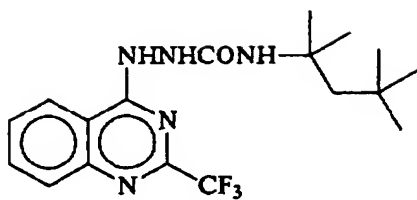
【0101】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

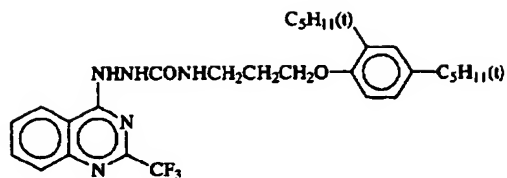
【0102】

【化 16】

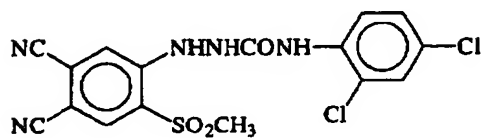
(A-1)



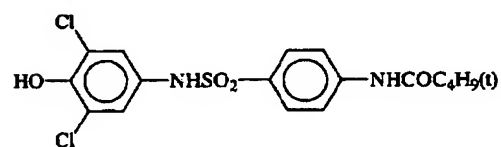
(A-2)



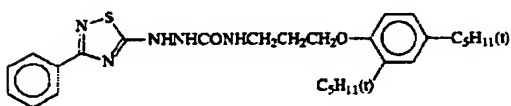
(A-3)



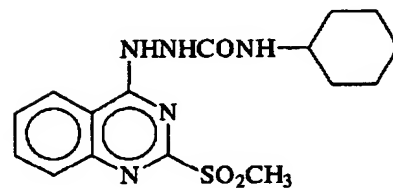
(A-4)



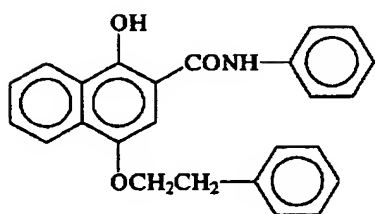
(A-5)



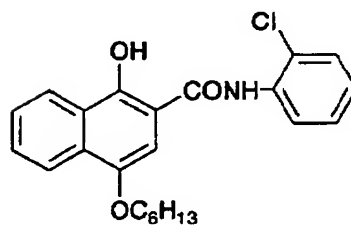
(A-6)



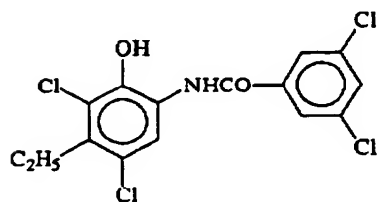
(A-7)



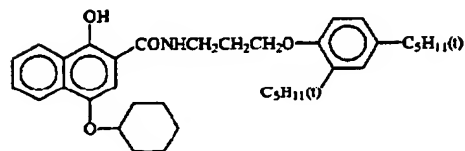
(A-8)



(A-9)



(A-10)



【0103】

1-1-6. 水素結合性化合物

本発明では、還元剤の芳香族性の水酸基（ -OH ）と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

【0104】

水素結合を形成しうる基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 >N-H 基を持たず、 >N-Ra （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 >N-H 基を持たず、 >N-Ra （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 >N-H 基を持たず、 >N-Ra （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

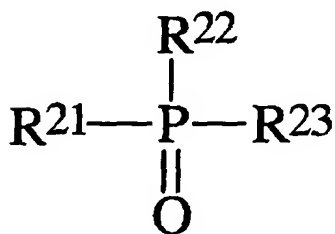
【0105】

本発明で、特に好ましい水素結合性化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

【0106】

一般式（D）

【化17】



【0107】

一般式（D）において R^{21} ないし R^{23} は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

【0108】

R^{21} ないし R^{23} が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アル

キルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

【0109】

R^{21} ないし R^{23} のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

【0110】

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

【0111】

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

【0112】

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

【0113】

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

R^{21} ないし R^{23} としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では R^{21} ないし R^{23} のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では R^{21} ないし R^{23} が同一の基である場合が好ましい。

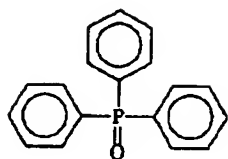
【 0 1 1 5 】

以下に本発明における一般式 (D) の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

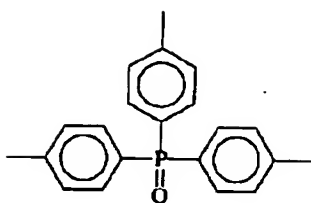
【 0 1 1 6 】

【化 18】

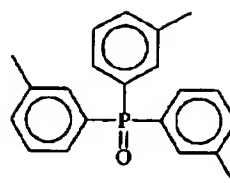
(D-1)



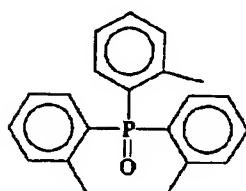
(D-2)



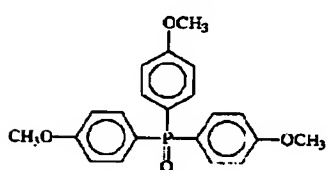
(D-3)



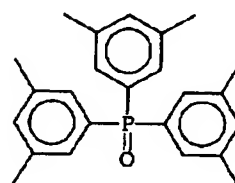
(D-4)



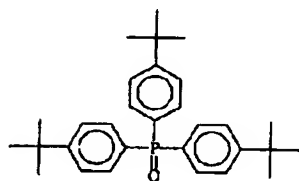
(D-5)



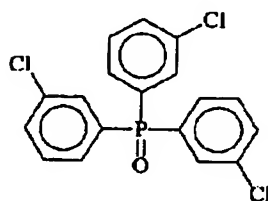
(D-6)



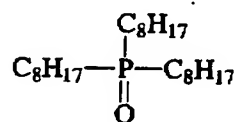
(D-7)



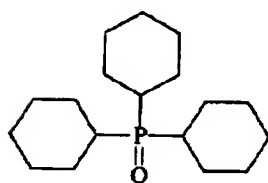
(D-8)



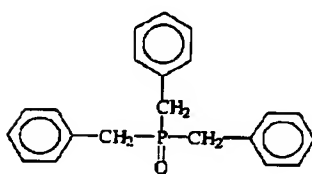
(D-9)



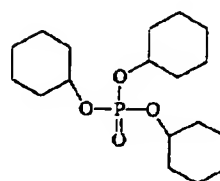
(D-10)



(D-11)



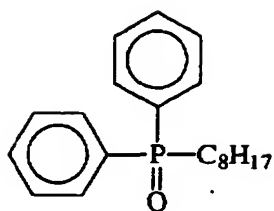
(D-12)



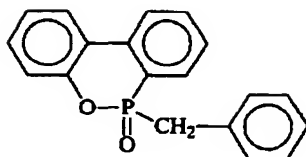
【0117】

【化19】

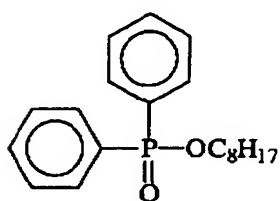
(D-13)



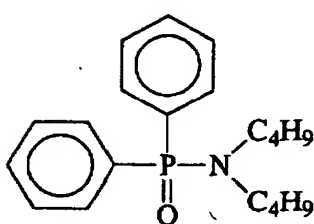
(D-14)



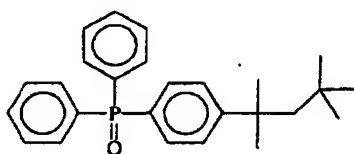
(D-15)



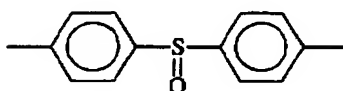
(D-16)



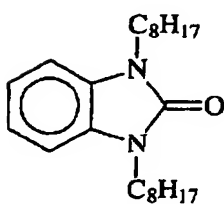
(D-17)



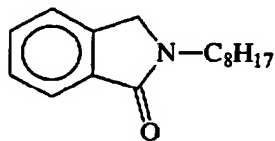
(D-18)



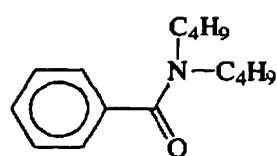
(D-19)



(D-20)



(D-21)



【0118】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に特願2000-192191号、同2000-194811号に記載のものがあげられる。

【0119】

本発明の水素結合性化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができ

る。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基を有する化合物と水素結合による錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式 (D) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

【 0 1 2 0 】

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の水素結合性化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

【 0 1 2 1 】

本発明の水素結合性化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは30～100モル%の範囲である。

【 0 1 2 2 】

1-1-7. バインダー

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(オレフィン)類、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

【 0 1 2 3 】

本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は10℃以上80℃以下であることが好ましく、20℃～70℃であることがより好ましく、23℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

【0124】

なお、本明細書においてT_gは下記の式で計算される。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

【0125】

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X_iはi番目のモノマーの重量分率(ΣX_i=1)、T_{gi}はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度(絶対温度)である。ただしΣはi=1からnまでの和をとる。

尚、各モノマーの単独重合体ガラスの転移温度の値(T_{gi})はPolymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience, 1989))の値を採用した。

【0126】

バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。T_gの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均T_gが上記の範囲に入ることが好ましい。

【0127】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。

最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【 0 1 2 8 】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に 7 0 質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。

水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【 0 1 2 9 】

また「2 5℃6 0 % R Hにおける平衡含水率」とは、2 5℃6 0 % R Hの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W 1と2 5℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W 0を用いて以下のように表すことができる。

$$2 5℃6 0 \% R H \text{における平衡含水率} = \{(W 1 - W 0) / W 0\} \times 1 0 0 (\text{質量}\%)$$

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座 1 4、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【 0 1 3 0 】

本発明のバインダーポリマーの2 5℃6 0 % R Hにおける平衡含水率は2 質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0. 0 1 質量%以上1. 5 質量%以下、さらに好ましくは0. 0 2 質量%以上1 質量%以下が望ましい。

【 0 1 3 1 】

本発明のバインダーは水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1 ~ 5 0 0 0 0 n m、より好ましくは5 ~ 1 0 0 0 n m程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【 0 1 3 2 】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えばS B R樹脂)、ポリ(ウ

レタン) 類、ポリ (塩化ビニル) 類、ポリ (酢酸ビニル) 類、ポリ (塩化ビニリデン) 類、ポリ (オレフィン) 類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。

【 0 1 3 3 】

これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【 0 1 3 4 】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T_gはガラス転移温度を表す。

【 0 1 3 5 】

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000、T_g61℃)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000、T_g59℃)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性、T_g-17℃)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g17℃)

P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g24℃)

P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)

P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性、T_g29℃)

P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)

P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)

P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)

P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)

P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)

P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス (分子量130000、Tg43℃)

P-14;-MMA(63)-EA(35)- AA(2)のラテックス (分子量33000、Tg47℃)

P-15;-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg23℃)

P-16;-St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg20.5℃)

【 0 1 3 6 】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート、EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸、2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート、St；スチレン、Bu；ブタジエン、AA；アクリル酸、DVB；ジビニルベンゼン、VC；塩化ビニル、AN；アクリロニトリル、VDC；塩化ビニリデン、Et；エチレン、IA；イタコン酸。

【 0 1 3 7 】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635,4718, 4601 (以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811,814, 821, 820, 857 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850 (以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS (以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40 (以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C (以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G351、G576 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502、L513 (以上旭化成工業(株)製)など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120、SA100 (以上三井石油化学(株)製)などを挙げるができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【 0 1 3 8 】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるス

チレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40 : 60 ~ 95 : 5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60 ~ 99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0139】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8,14,15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx 416等が挙げられる。

【0140】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

【0141】

これらの親水性ポリマーの添加量是有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0142】

本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスをバインダーに用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10 ~ 10/1、更には1/5 ~ 4/1の範囲が好ましい。

【0143】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400 ~ 5、より好ましくは200 ~ 10の範囲が好ましい。

【0144】

本発明の画像形成層の全バインダー量は0.2 ~ 30 g/m²、より好ましくは1 ~ 15 g/m²の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【 0 1 4 5 】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を 3 0 質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。溶媒の水含有率は 5 0 質量%以上がより好ましく、さらに好ましくは 7 0 質量%以上が良い。

【 0 1 4 6 】

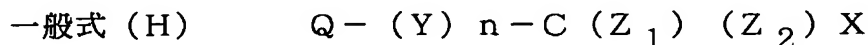
好ましい溶媒組成の具体例を挙げると、水 1 0 0 の他、水／メチルアルコール＝9 0／1 0、水／メチルアルコール＝7 0／3 0、水／メチルアルコール／ジメチルホルムアミド＝8 0／1 5／5、水／メチルアルコール／エチルセロソルブ＝8 5／1 0／5、水／メチルアルコール／イソプロピルアルコール＝8 5／1 0／5 などがある（数値は質量%）。

【 0 1 4 7 】

1 - 1 - 8. かぶり防止剤

本発明はカブリ防止剤として下記一般式（H）で表される化合物を含有するのが好ましい。

【 0 1 4 8 】



【 0 1 4 9 】

一般式（H）において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z₁およびZ₂はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子吸引性基を表す。

【 0 1 5 0 】

Qは好ましくはハメットの置換基定数σ_pが正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。

【 0 1 5 1 】

このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（σ_p値

：0.06）、塩素原子（ σ_p 値：0.23）、臭素原子（ σ_p 値：0.23）、ヨウ素原子（ σ_p 値：0.18）、トリハロメチル基（トリブロモメチル（ σ_p 値：0.29）、トリクロロメチル（ σ_p 値：0.33）、トリフルオロメチル（ σ_p 値：0.54））、シアノ基（ σ_p 値：0.66）、ニトロ基（ σ_p 値：0.78）、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（ σ_p 値：0.72））、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル（ σ_p 値：0.50）、ベンゾイル（ σ_p 値：0.43））、アルキニル基（例えば、 $C\equiv CH$ （ σ_p 値：0.23））、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（ σ_p 値：0.45）、フェノキシカルボニル（ σ_p 値：0.44））、カルバモイル基（ σ_p 値：0.36）、スルファモイル基（ σ_p 値：0.57）、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。

σ_p 値としては好ましくは0.2～2.0の範囲で、より好ましくは0.4から1.0の範囲である。

【0152】

電子求引性基として好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基、カルボキシ基、アルキルまたはアリアルカルボニル基、およびアリアルスルホニル基であり、特に好ましくはカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、カルバモイル基が最も好ましい。

【0153】

Xは、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0154】

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ま

しくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。

n は、0 または 1 を表し、好ましくは 1 である。

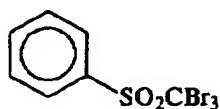
【0155】

以下に本発明の一般式 (H) の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

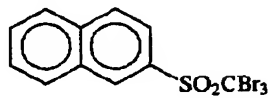
【0156】

【化 20】

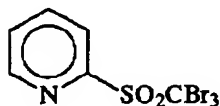
(H-1)



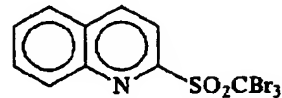
(H-2)



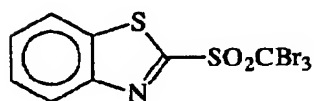
(H-3)



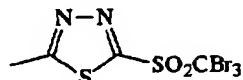
(H-4)



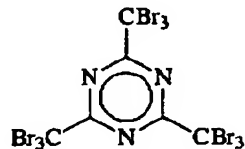
(H-5)



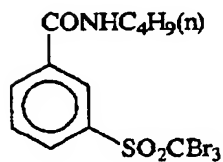
(H-6)



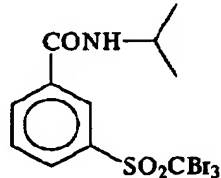
(H-7)



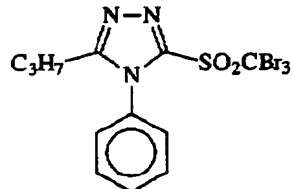
(H-8)



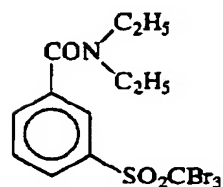
(H-9)



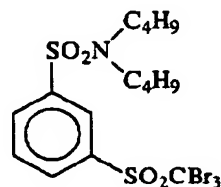
(H-10)



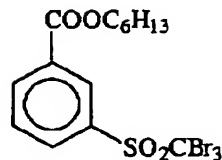
(H-11)



(H-12)



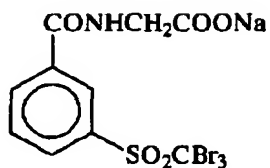
(H-13)



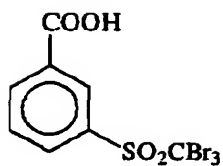
【0157】

【化21】

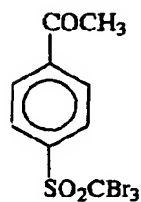
(H-14)



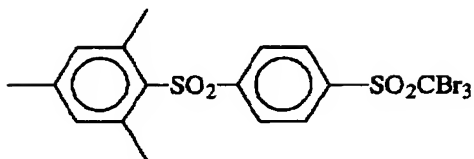
(H-15)



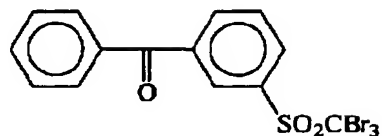
(H-16)



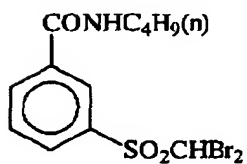
(H-17)



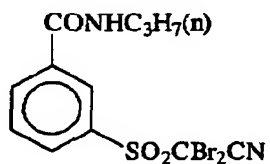
(H-18)



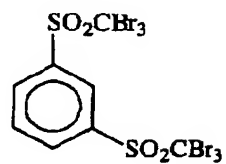
(H-19)



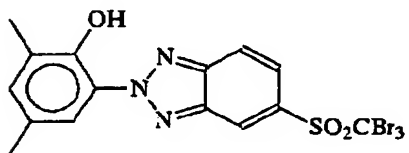
(H-20)



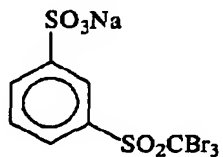
(H-21)



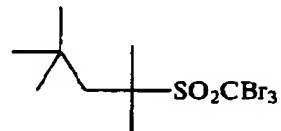
(H-22)



(H-23)



(H-24)



【0158】

本発明の一般式 (H) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モル当たり、 $10^{-4} \sim 0.8$ モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは $10^{-3} \sim 0.1$ モルの範囲で、さらに好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 0.05$ モルの

範囲で使用する事が好ましい。

特に、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀を用いた場合、十分なかぶり防止効果を得るためにはこの一般式 (H) の化合物の添加量は重要であり、 $5 \times 10^{-3} \sim 0.03$ モルの範囲で使用する事が最も好ましい。

【 0 1 5 9 】

本発明において、一般式 (H) で表される化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられる。

【 0 1 6 0 】

一般式 (H) で表される化合物の融点は 200°C 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 170°C 以下がよい。

【 0 1 6 1 】

本発明に用いられるその他の有機ポリハロゲン化物として、特開平11-65021号の段落番号0111~0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号の式 (P) で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式 (II) で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平11-205330号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【 0 1 6 2 】

1-1-9. その他のかぶり防止剤

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀 (II) 塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式 (S) で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式 (III) で表される化合物、4-ヒドロキシー-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【 0 1 6 3 】

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許0803764A1号の第20頁第57行~第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 6 4 】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式 (XI) で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

【 0 1 6 5 】

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

【 0 1 6 6 】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀 1 モル当たり 1×10^{-6} モル以上 2 モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上 0.5 モル以下がさらに好ましい。

【 0 1 6 7 】

1 - 1 - 1 0. その他の添加剤

1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式 (I) で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第 2 0 ページ第 3 6 ～ 5 6 行、特願平11-273670号等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【 0 1 6 8 】

2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平 1 0 - 6 2 8 9 9 号の段落番号 0 0 5 4 ~ 0 0 5 5、欧州特許 0 8 0 3 7 6 4 A 1 号の p. 2 1, 2 3 行 ~ 4 8 行、特開 2 0 0 0 - 3 5 6 3 1 7 号や特願 2 0 0 0 - 1 8 7 2 9 8 号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば 4 - (1 - ナフチル) フタラジノン、6 - クロロフタラジノン、5, 7 - ジメトキシフタラジノンおよび 2, 3 - ジヒドロ - 1, 4 - フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4 - メチルフタル酸、4 - ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）の組み合わせ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば 4 - (1 - ナフチル) フタラジン、6 - イソプロピルフタラジン、6 - t - ブチルフタラジン、6 - クロロフタラジン、5, 7 - ジメトキシフタラジン、および 2, 3 - ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

【 0 1 6 9 】

好ましいフタラジン類の添加量としては、有機銀塩 1 モル当たり 0. 0 1 モル ~ 0. 3 モルであり、さらに好ましくは 0. 0 2 ~ 0. 2 モル、特に好ましくは 0. 0 2 ~ 0. 1 モルである。この添加量は、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀乳剤で課題である現像促進にとって重要な要因であり、適正な添加量の選択によって十分な現像性と低いかぶりの両立が可能となる。

【 0 1 7 0 】

3) 可塑剤、潤滑剤

本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平 11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061~0064や特願平11-106881号段落番号0049~0062記載されている。

【 0 1 7 1 】

4) 染料、顔料

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエ

ーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについてはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【 0 1 7 2 】

5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、同号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

【 0 1 7 3 】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有させることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料1m²あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～

5 0 0 m g / m²が好ましく、0. 5 ~ 1 0 0 m g / m²がより好ましい。

【 0 1 7 4 】

1 - 1 - 1 1. 塗布液の調製および塗布

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は 3 0 ℃以上 6 5 ℃以下がよく、さらに好ましい温度は 3 5 ℃以上 6 0 ℃未満、より好ましい温度は 3 5 ℃以上 5 5 ℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が 3 0 ℃以上 6 5 ℃以下で維持されることが好ましい。

【 0 1 7 5 】

1 - 2. その他の層、および構成成分

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から (a) 画像形成層の上 (支持体よりも遠い側) に設けられる表面保護層、(b) 複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、(c) 画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、(d) 画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

【 0 1 7 6 】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、(a) または (b) の層として設けられる。アンチハレーション層は、(c) または (d) の層として感光材料に設けられる。

【 0 1 7 7 】

1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119~0120、特願2000-171936号に記載されている。

【 0 1 7 8 】

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール (P V A) を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン (例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン (例えば新田ゼラチン801) など使用することができる。

【 0 1 7 9 】

PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。

【 0 1 8 0 】

保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～4.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【 0 1 8 1 】

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～5.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【 0 1 8 2 】

2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して露光光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

【 0 1 8 3 】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

【 0 1 8 4 】

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好まし

い。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【 0 1 8 5 】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m²程度である。

【 0 1 8 6 】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【 0 1 8 7 】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上低下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【 0 1 8 8 】

3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

【 0 1 8 9 】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450 nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。このような着色剤は、通常、0.1 mg/m²～1 g/m²の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【 0 1 9 0 】

4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。

マット剤は感光材料 1 m^2 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ である。

【0191】

また、乳剤面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（J I S）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0192】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【0193】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0194】

5) ポリマーラテックス

本発明の表面保護層やバック層にポリマーラテックスを添加することができる。

このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978）」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993）」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970）」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーの

ラテックス、メチルメタクリレート（４７．５質量％）／ブタジエン（４７．５質量％）／イタコン酸（５質量％）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（５８．９質量％）／２－エチルヘキシルアクリレート（２５．４質量％）／スチレン（８．６質量％）／２－ヒドロキシエチルメタクリレート（５．１質量％）／アクリル酸（２．０質量％）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（６４．０質量％）／スチレン（９．０質量％）／ブチルアクリレート（２０．０質量％）／２－ヒドロキシエチルメタクリレート（５．０質量％）／アクリル酸（２．０質量％）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。

【 0 1 9 5 】

ポリマーラテックスは、表面保護層、あるいはバック層の全バインダー（水溶性ポリマーおよびラテックスポリマーを含む）の１０質量％～９０質量％用いるのが好ましく、特に２０質量％～８０質量％が好ましい。

【 0 1 9 6 】

６）膜面 p H

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 p H が 7.0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 6.6 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。最も好ましい p H 範囲は 4 ～ 6.2 の範囲である。

【 0 1 9 7 】

膜面 p H の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 p H を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 p H を達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 p H の測定方法は、特願平 11-87297 号明細書の段落番号 0 1 2 3 に記載されている。

【 0 1 9 8 】

７）硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としてはT.H.James著 “THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION” (Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊) 77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0199】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0200】

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F. Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳 “液体混合技術” (日刊工業新聞社刊、1989年) の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0201】

8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132に記載されている。

本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願2000-206560号記載のフッ素系界面活性剤の使用が特に好ましい。

【0202】

9) 帯電防止剤

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【 0 2 0 3 】

1 0) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【 0 2 0 4 】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。

具体的な支持体の例は、特開平11-65021同号段落番号0134に記載されている。

【 0 2 0 5 】

支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のストレッチタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

【 0 2 0 6 】

1 1) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平11-65021号段落番号0133の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【 0 2 0 7 】

1 2) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”（CHAPMAN & HALL社刊、1997年）399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。

【 0 2 0 8 】

スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【 0 2 0 9 】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。

本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

また、剪断速度 1000 S^{-1} においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【 0 2 1 0 】

本発明の熱現像感光材料は、塗布、乾燥直後に加熱処理をすることが好ましい。特に水性ラテックスをバインダーに用いた熱現像感光材料の場合、この加熱処理によって塗布膜の皮膜強度が改良され、その後の熱現像感光材料の種々の取扱いに対して寛容になり好ましい。加熱処理の温度は塗布膜の実効膜面温度で、60

℃～100℃の範囲が好ましく、加熱時間は、1秒～60秒の範囲が好ましい。より好ましい範囲は、70℃～90℃、2秒～10秒の範囲である。本発明の好ましい加熱処理の方法は、特開2002-107872号に記載されている。

【 0 2 1 1 】

1 3) 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、25℃で $50\text{ ml/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0\text{ ml/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。水分透過率は、 $10\text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\text{ g/atm/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、例えば特開平8-254793号、特開2000-206653号に記載されているものを利用することができる。

【 0 2 1 2 】

1 4) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、

同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【 0 2 1 3 】

1 5) カラー画像形成

多色カラー熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

多色カラー熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【 0 2 1 4 】

2. 画像形成方法

2 - 1. 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標の感度を達成することができる。

【 0 2 1 5 】

特に最高濃度 (D_{max}) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は $0.1 \text{ W/mm}^2 \sim 100 \text{ W/mm}^2$ である。より好ましくは $0.5 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ であり、最も好ましくは $1 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ である。

【 0 2 1 6 】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー (Ar^+ , He-Ne , He-Cd)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸収ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光の He-Ne レーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光の Ar^+ , He-Ne , He-Cd レーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Hermonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。レーザー光のピーク波長は、青色の300nm～500nm、好ましくは400nm～500nm、赤～近赤外の600nm～900nm、好ましくは620nm～850nmである。

【0217】

レーザー光は、高周波重畳などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【0218】

2-2. 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。

現像時間としては1～60秒が好ましく、5～30秒がさらに好ましく、5～20秒が特に好ましい。

【0219】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プ

プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。

【0220】

このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0221】

2-3. システム

露光部および熱現像部を備えた医療用レーザーイメージャーとして富士メディカルドライイメージャーFM-DPLを挙げることができる。該システムは、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術を利用することができる。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカル（株）が提案した「AD network」の中のレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0222】

3. 本発明の用途

本発明の高ヨウ化銀写真乳剤を用いた熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0223】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0224】

実施例 1

1. PET支持体の作成、および下塗り

1-1. PETの製膜PET

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 μ mになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0225】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175 μ mのロールを得た。

【0226】

1-2. 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV \cdot A \cdot 分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0227】

1-3. 下塗り

(1) 下塗層塗布液の作成

処方①(感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製パスレジンA-520(30質量%溶液)	59 g
ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	5.4 g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4 μ m)	0.91g
蒸留水	935ml

【0228】

処方②（バック面第1層用）

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス	158 g
（固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32）	
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-	
トリアジンナトリウム塩 8質量%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【0229】

処方③（バック面側第2層用）

SnO ₂ /Sb ₂ O ₃ (9/1質量比、平均粒径0.038 μ m、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル (ICI 社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0230】

(2) 下塗り液の塗布

上記厚さ175 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面（感光性層面）に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m²（片面当たり）になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0231】

2. バック層塗布液の調製と塗布

2-1. バック面塗布液の調製

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基プレカーサー化合物 1 を、 1.5 k g、および界面活性剤（商品名：デモールN、花王（株）製） 225 g、ジフェニルスルホン 937.5 g、パラヒドロキシ安息香酸ブチルエステル（商品名メッキンス：上野製薬製） 15 g および蒸留水を加えて総量を 5.0 k g に合わせて混合し、混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散した。分散方法は、混合液を平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズを充填した UVM-2 にダイアフラムポンプで送液し、内圧 5 0 h P a 以上の状態で、所望の平均粒径が得られるまで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における 450 nm における吸光度と 650 nm における吸光度の比（D450/D650）が 2. 2 以上であるところまで分散した。得られた分散物は、塩基プレカーサーの濃度で 2 0 重量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにろ過（平均細孔径：3 μ m のポリプロピレン製フィルター）を行って実用に供した。

【 0 2 3 2 】

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物-1 を 6.0 k g および p-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3.0 k g、花王（株）製界面活性剤デモール SNB 0.6 k g、および消泡剤（商品名：サーフィノール 1 0 4 E、日信化学（株）製） 0.15 k g を蒸留水と混合して、総液量を 6 0 k g とした。混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いて、0. 5 m m のジルコニアビーズで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における 650 nm における吸光度と 750 nm における吸光度の比（D650/D750）が 5. 0 以上であるところまで分散した。得られた分散物は、シアニン染料の濃度で 6 質量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにフィルターろ過（平均細孔径：1 μ m）を行って実用に供した。

【 0 2 3 3 】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン 30 g、ポリアクリルアミド 24.5 g、1 m o l / l の苛性 2.2 g、単分散

ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ $8\mu\text{m}$ 、粒径標準偏差0.4）2.4g、ベンゾイソチアゾリノン0.08g、上記染料固体微粒子分散液35.9g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)を74.2g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム0.6g、青色染料化合物-1を0.21g、黄色染料化合物-1を0.15g、アクリル酸／エチルアクリレート共重合ラテックス（共重合比5／95）8.3gを混合し、水にて全体を818mlとし、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0234】

（バック面保護層塗布液の調製）

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.5g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、1mol/lの苛性6.8g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム0.5g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.27g、フッ素系界面活性剤（F-1）2%水溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤（F-2）2%水溶液を5.4ml、アクリル酸／エチルアクリレート共重合体（共重合重量比5／95）6.0g、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）2.0gを混合し、水で1000mlとしてバック面保護層塗布液とした。

【0235】

2-2. バック層の塗布

【0236】

上記下塗り支持体のバック面側に、アンチハレーション層塗布液をゼラチン塗布量が $0.44\text{g}/\text{m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が $1.7\text{g}/\text{m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

【0237】

3. 画像形成層、中間層、表面保護層

3-1. 塗布用材料の準備

1) ハロゲン化銀乳剤の調製

（ハロゲン化銀乳剤1の調製）

蒸留水1420mlに1質量%ヨウ化カリウム溶液4.3mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン36.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で

攪拌しながら、42℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加えて、希釈して195.6mlにした溶液Aとヨウ化カリウム21.8gを蒸留水にて容量218mlに希釈した溶液Bを一定流量で9分間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて、317.5mlに希釈した溶液Cとヨウ化カリウム60gを蒸留水にて容量600mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で120分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【 0 2 3 8 】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。その後、分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で3 : 1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1分後にN,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加えてハロゲン化銀乳剤1を作成した。

【 0 2 3 9 】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.040 μ m、球相当径の変動係数18%の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。

【 0 2 4 0 】

(塗布液用混合乳剤A1の調製)

ハロゲン化銀乳剤 1 を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量%水溶液にて銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 k g あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 A 1 を調整した。

【 0 2 4 1 】

(ハロゲン化銀乳剤 2 の調製)

蒸留水 1421 ml に 1 質量%臭化カリウム溶液 3.1 ml を加え、さらに 0.5 mol/L 濃度の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 31.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃ に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 95.4 ml に希釈した溶液 A と臭化カリウム 15.3 g とヨウ化カリウム 0.8 g を蒸留水にて容量 97.4 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 45 秒間かけて全量添加した。その後、3.5 質量%の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C と臭化カリウム 44.2 g とヨウ化カリウム 2.2 g を蒸留水にて容量 400 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 20 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 8.1 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液 C および溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀 1 モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5 mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 8.0 のハロゲン化銀分散物を作成した。

【 0 2 4 2 】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃ に維持して、0.34 質量%の 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、40 分後に 47℃ に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 C をメタノール溶液で銀 1 モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて 91 分間熟成した。その後、分光増感色素 A と増感色素 B のモル比で 3 : 1 のメタノール溶液を銀 1 モル当たり増感色素 A と B の合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1 分後に N,N'-ジヒドロキシ-N"-ジェ

チルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加えて、ハロゲン化銀乳剤2を作成した。

【 0 2 4 3 】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.042\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【 0 2 4 4 】

(塗布液用混合乳剤A2の調製)

ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水し、塗布液用混合乳剤A2を調整した。

【 0 2 4 5 】

2) 脂肪酸銀分散物の調製

(脂肪酸銀分散物Aの調製)

ヘンケル社製ベヘン酸(製品名E denor C22-85R) 87.6Kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、 t -ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Aを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L(pH4.0)を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lの t -ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Aの全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液Aを添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液Aのみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液Aの添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口

の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Aの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【 0 2 4 6 】

ベヘン酸ナトリウム溶液Aを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【 0 2 4 7 】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。（a,b,cは本文の規定）

【 0 2 4 8 】

乾燥固形分260Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3Kgおよび水を添加し、全体量を1000Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【 0 2 4 9 】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1260\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【 0 2 5 0 】

（脂肪酸銀分散物Bの調製）

<再結晶ベヘン酸の調製>

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）100Kgを、1200Kgのイソプロピルアルコールにまぜ、50℃で溶解し、10 μ mのフィルターで濾過した後、30℃まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、3℃/時間にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100Kgのイソプロピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化してGC-FID測定をしたところ、ベヘン酸銀含有率は96%、それ以外にリグノセリン酸が2%、アラキジン酸が2%含まれていた。

<脂肪酸銀分散物Bの調製>

再結晶ベヘン酸88Kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、*t*-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lの*t*-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Bの全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液Bのみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0251】

ベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 μ S/cmになるまで水洗し

た。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0252】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.21\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.4\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比2.1、平均球相当径 $0.51\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数11%の結晶であった。(a,b,cは本文の規定)

【0253】

乾燥固形分260Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3Kgおよび水を添加し、全体量を1000Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【0254】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1150\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで 18°C の分散温度に設定した。

3) 還元剤分散物の調製

【0255】

（還元剤錯体-1分散物の調製）

還元剤錯体-1（6,6'-ジ-t-ブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ブチリデンジフェノール）とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体）10Kg、トリフェニルホスフィンオキシド0.12Kgおよび変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポパールMP203）の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて4時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤錯体の濃度が22質量%になるように調製し、還元剤錯体-1分散物を

得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径0.45 μm 、最大粒子径1.4 μm 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 5 6 】

(還元剤－2分散物の調製)

還元剤－2 (6,6' -ジ-t-ブチル-4,4' -ジメチル-2,2' -ブチリデンジフェノール) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を60℃で5時間加熱処理し、還元剤－2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.40 μm 、最大粒子径1.5 μm 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 5 7 】

4) 水素結合性化合物－1分散物の調製

水素結合性化合物－1 (トリ (4-t-ブチルフェニル) ホスフィンオキシド) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を80℃で1時間加温し、水素結合性化合物－1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径0.35 μm 、最大粒子径1.5 μm 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィル

ターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 5 8 】

5) 現像促進剤－1 分散物の調製

現像促進剤－1 を10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポパールMP203) の10質量%水溶液20Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤－1 分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径 $0.48\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 5 9 】

6) 現像促進剤－2 および色調調整剤－1 の固体分散物についても現像促進剤－1 と同様の方法により分散し、20質量%の分散液を得た。

【 0 2 6 0 】

7) ポリハロゲン化合物の調製

(有機ポリハロゲン化合物－1 分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物－1 (トリブロモメタンスルホンルベンゼン) 10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製ポパールMP203) の20質量%水溶液10Kgと、トリスプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4Kgと、水14Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物－1 分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等

の異物を除去して収納した。

【 0 2 6 1 】

(有機ポリハロゲン化合物－ 2 分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物－ 2 (N－ブチル－ 3－トリブロモメタンスルホンルベンゾアミド) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポパールMP203) の10質量%水溶液20Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM－2: アイメックス (株) 製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物－ 2 分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.40 μ m、最大粒子径1.3 μ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 6 2 】

8) フタラジン化合物－ 1 溶液の調製

8Kgのクラレ (株) 製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15Kgとフタラジン化合物－ 1 (6-イソプロピルフタラジン) の70質量%水溶液14.28Kgを添加し、フタラジン化合物－ 1 の5質量%溶液を調製した。

【 0 2 6 3 】

9) 顔料－ 1 分散物の調製

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4Gサンドグラインダーミル: アイメックス (株) 製) にて25時間分散した。その後、水で希釈して、顔料濃度が5質量%になるように調整して、顔料－ 1 分散物を得た。こうして得た顔料分散

物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【 0 2 6 4 】

1 0) SBRラテックス液の調製

SBRラテックスは以下により調整した。

ガスモノマー反応装置（耐圧硝子工業(株)製TAS-2J型）の重合釜に、蒸留水287g、界面活性剤（パイオニンA-43-S（竹本油脂(株)製）：固形分48.5%）7.73g、 $1\text{mol}/\text{リットルNaOH}$ 14.06ml、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩0.15g、スチレン255g、アクリル酸11.25g、tert-ドデシルメルカプタン3.0gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度200rpmで攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3-ブタジエン108.75gを圧入して内温 60°C まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム1.875gを水50mlに溶解した液を添加し、そのまま5時間攪拌した。さらに 90°C に昇温して3時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、 $1\text{mol}/\text{リットル}$ の NaOH と NH_4OH を用いて Na 比較バインダー比較バインダー+イオン： NH_4 +イオン=1:5.3（モル比）になるように添加処理し、 $\text{pH}8.4$ に調整した。その後、孔径 $1.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、SBRラテックスを774.7g得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度3ppmであった。高速液体クロマトグラフィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、145ppmであった。

【 0 2 6 5 】

上記ラテックスは平均粒径90nm、 $T_g=17^{\circ}\text{C}$ 、固形分濃度44質量%、 $25^{\circ}\text{C}60\%\text{RH}$ における平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度 $4.80\text{mS}/\text{cm}$ （イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液（44質量%）を 25°C にて測定）、 $\text{pH}8.4$

T_g の異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調整した。

【 0 2 6 6 】

3 - 2. 塗布液の調製

1) 乳剤層(感光性層)塗布液-11の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物A1000g、水276ml、顔料-1分散物33g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1082g、還元剤錯体-1分散物299g、現像促進剤-1分散物5.7g、メルカプト化合物-1水溶液9ml、メルカプト化合物-2水溶液27mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A1を117g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0267】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で25[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ230、60、46、24、18[mPa・s]であった。

【0268】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.38mgであった。

【0269】

2) 乳剤層(感光性層)塗布液-21の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物B1000g、水276ml、顔料-1分散物35g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物32g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物46g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1082g、還元剤-2分散物153g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A1を140g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で40[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーター

ーを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000 [1/秒]においてそれぞれ530、144、96、51、28 [mPa・s]であった。

【0270】

塗布液中のジルコニウム量は銀1 gあたり0.25 mgであった。

【0271】

3) 乳剤面中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)1000g、顔料-1の分散物272g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19質量%液4200mlにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を27ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を135ml、総量10000gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、 9.1ml/m^2 になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で58 [mPa・s]であった。

【0272】

4) 乳剤面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19.0質量%液112g、フタル酸の15質量%メタノール溶液を30ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを 18.6ml/m^2 になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で20 [mPa・s]であった。

【0273】

5) 乳剤面保護層第2層塗布液の調製

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤（F-1）の2質量%溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤（F-2）の2質量%水溶液を5.4ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ ）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、 $8.3\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター,60rpm）で19[mPa・s]であった。

【0274】

3-3. 熱現像感光材料の作成

1) 熱現像感光材料-11の作成

バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層-11、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、乳剤層と中間層は31℃に、保護層第一層は36℃に、保護層第二層は37℃に温度調整した。

乳剤層の各化合物の塗布量（ g/m^2 ）は以下の通りである。

【0275】

ベヘン酸銀	5.58
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0.036
ポリハロゲン化合物-1	0.12
ポリハロゲン化合物-2	0.37
フタラジン化合物-1	0.19
SBRラテックス	9.98

還元剤錯体 - 1	1. 4 1
現像促進剤 - 1	0. 0 2 5
ハロゲン化銀 (A g として)	0. 0 9 1

【 0 2 7 6 】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25℃で湿度40～60%RHで調湿した後、膜面を70～90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【 0 2 7 7 】

作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

【 0 2 7 8 】

2) 熱現像感光材料 - 2 1 の作成

熱現像感光材料 - 1 1 に対して、乳剤層塗布液 - 1 1 を乳剤層塗布液 - 2 1 に変更し、さらにハレーション防止層から黄色染料化合物 - 1 を除き、バック面保護層および乳剤面保護層のフッ素系界面活性剤をF - 1 およびF - 2 からそれぞれF - 3 およびF - 4 に変更した他は熱現像感光材料 - 1 1 と同様にして熱現像感光材料 - 2 1 を作製した。

このときの乳剤層の各化合物の塗布量 (g/m^2) は以下の通りである。

【 0 2 7 9 】

ベヘン酸銀	5. 2 7
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0. 0 3 6
ポリハロゲン化合物 - 1	0. 1 7

ポリハロゲン化合物－ 2	0 . 2 8
フタラジン化合物－ 1	0 . 1 8
S B R ラテックス	9 . 4 3
還元剤－ 2	0 . 7 7
水素結合性化合物－ 1	0 . 2 8
現像促進剤－ 1	0 . 0 1 9
現像促進剤－ 2	0 . 0 2 0
色調調整剤－ 1	0 . 0 0 8
ハロゲン化銀（A g として）	0 . 0 9 1

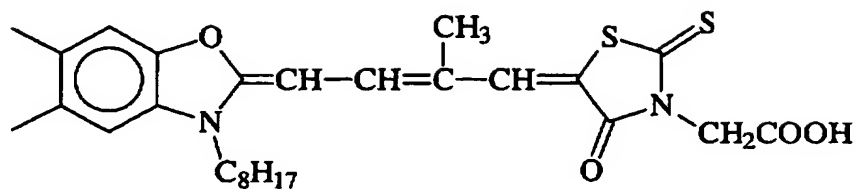
【 0 2 8 0 】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

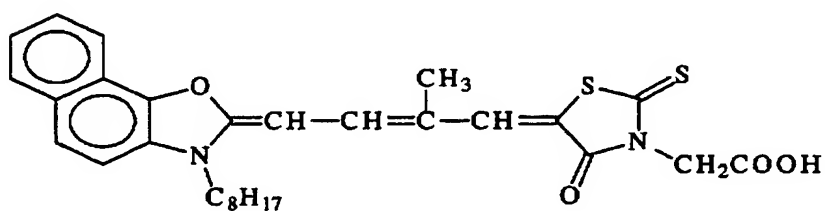
【 0 2 8 1 】

【化 2 2】

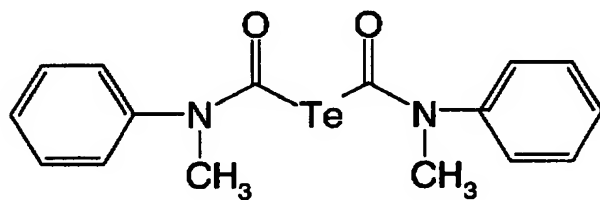
分光増感色素 A



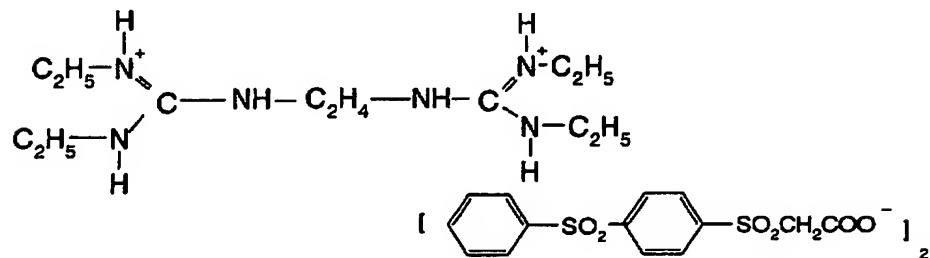
分光増感色素 B



テルル増感剤 C



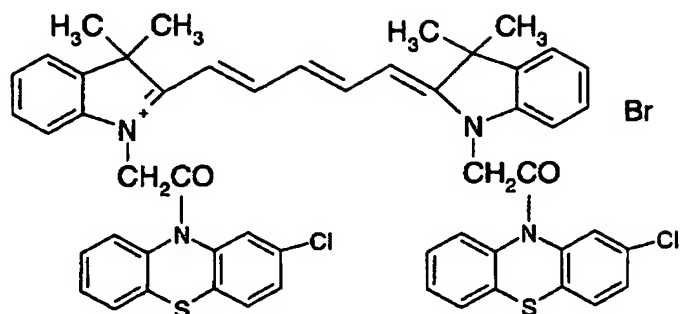
塩基プレカーサー化合物 - 1



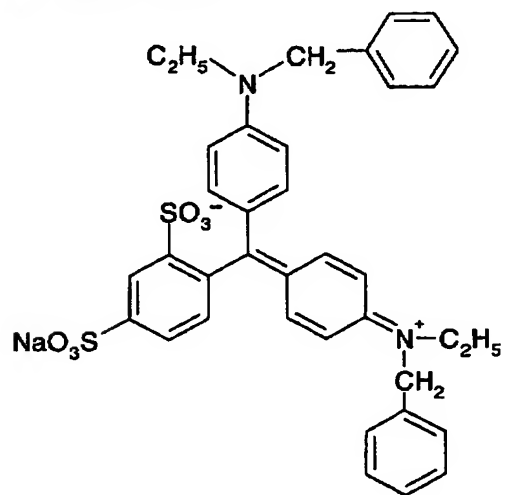
【 0 2 8 2】

【化 2 3】

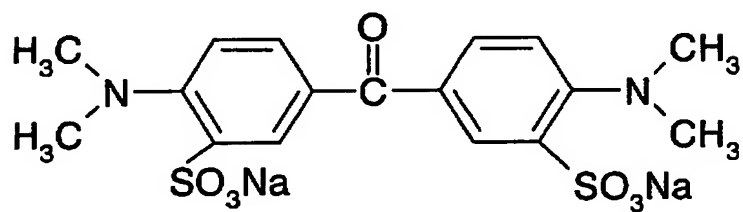
シアニン染料化合物-1



青色染料化合物-1



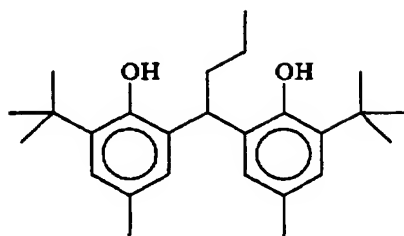
黄色染料化合物-1



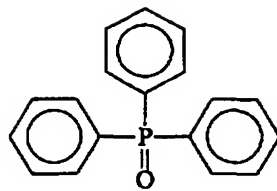
【 0 2 8 3】

【化 24】

(還元剤錯体-1)

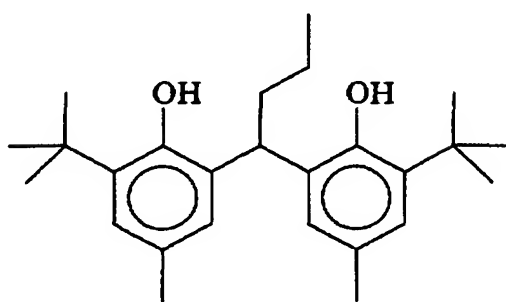


と

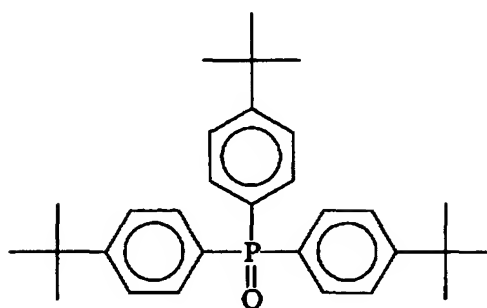


の 1 : 1 錯体

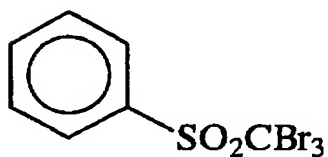
(還元剤-2)



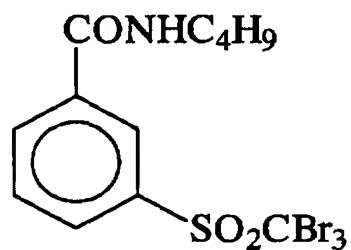
(水素結合性化合物-1)



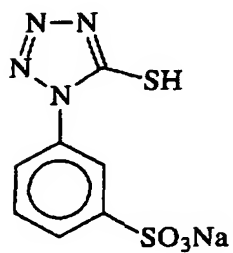
(ポリハロゲン化合物-1)



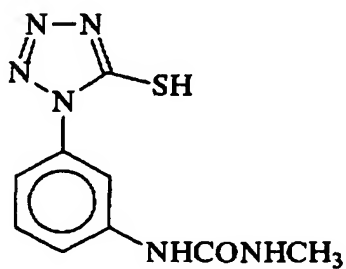
(ポリハロゲン化合物-2)



(メルカプト化合物-1)



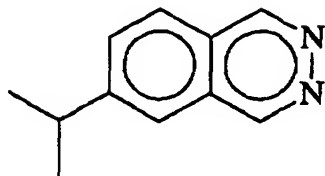
(メルカプト化合物-2)



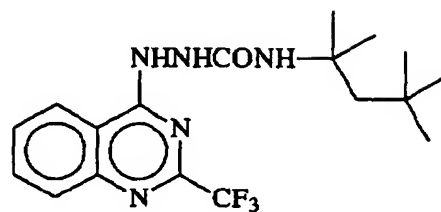
【 0 2 8 4 】

【化 25】

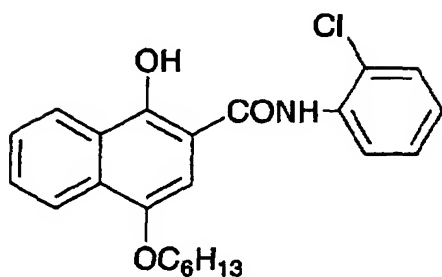
(フタラジン化合物-1)



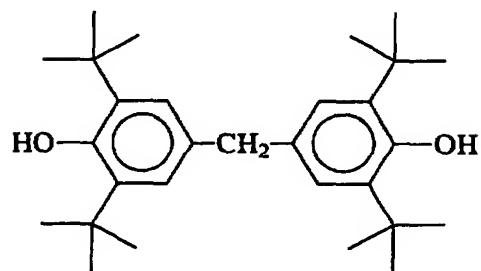
(現像促進剤-1)



(現像促進剤-2)



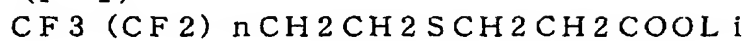
(色調調整剤-1)



【0285】

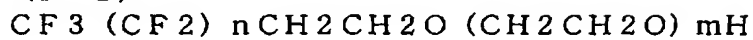
【化 26】

(F-1)



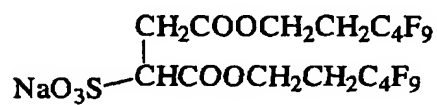
$n=5\sim 11$ の混合物

(F-2)

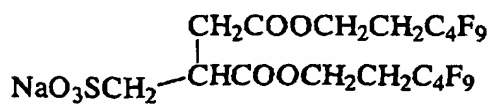


$n=5\sim 11$ 、 $m=5\sim 15$ の混合物

(F-3)



(F-4)



【 0 2 8 6 】

3) 熱現像感光材料-12および22の作成

塗布液用混合乳剤A1の代わりに塗布液用混合乳剤A2を用いた以外は熱現像感光材料-11および21の作成と同様にして、熱現像感光材料-12および22を作成した。

【 0 2 8 7 】

実施例 2

【 0 2 8 8 】

2-1. 熱現像感光材料-13および23の作成

1) ハロゲン化銀乳剤3の調製

ハロゲン化銀乳剤1においてN,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加えてから4分後に、一般式(1)の化合物である例示化合物(17)をメタノール溶液で銀1モルに対して 1.4×10^{-2} モル添加した以外は乳剤1と同様にしてハロゲン化銀乳剤3を作成した。

【 0 2 8 9 】

2) 塗布液用混合乳剤A3の調製

ハロゲン化銀乳剤3を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水し、塗布液用混合乳剤1kgあたり0.34gとなるように一般式(1)の化合物である例示化合物(17)を添加した。

【 0 2 9 0 】

3) 乳剤層(感光性層)塗布液-13の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物A1000g、水276ml、顔料-1分散物33g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1082g、還元剤錯体-1分散物299g、現像促進剤-1分散物5.7g、メルカプト化合物-1水溶液9ml、メルカプト化合物-2水溶液27mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A3を117g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し

、塗布した。

【 0 2 9 1 】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No.1ローター、60rpm）で25[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ230、60、46、24、18[mPa・s]であった。

【 0 2 9 2 】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.38mgであった。

【 0 2 9 3 】

4) 乳剤層（感光性層）塗布液-23の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物B1000g、水276ml、顔料-1分散物35g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物32g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物46g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg:17℃)液1082g、還元剤-2分散物153g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A3を140g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No.1ローター、60rpm）で40[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ530、144、96、51、28[mPa・s]であった。

【 0 2 9 4 】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.25mgであった。

【 0 2 9 5 】

5) 塗布

実施例1の乳剤層（感光性層）塗布液-11および12のかわりに乳剤層（感光性層）塗布液-13および23を用いて、熱現像感光材料-11および12と同様

にして、熱現像感光材料-13および23を作成した。

【 0 2 9 6 】

2-2. 熱現像感光材料-14および24の作成

1) ハロゲン化銀乳剤4の調製

ハロゲン化銀乳剤1においてN,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加えてから4分後に、一般式(1)の化合物である例示化合物(28)をメタノール溶液で銀1モルに対して 1.4×10^{-2} モル添加してた以外は乳剤1と同様にしてハロゲン化銀乳剤4を作成した。

【 0 2 9 7 】

2) 塗布液用混合乳剤A4の調製

ハロゲン化銀乳剤4を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水し、塗布液用混合乳剤1kgあたり0.34gとなるように一般式(1)の化合物である例示化合物(28)を添加した。

【 0 2 9 8 】

3) 乳剤層(感光性層)塗布液-14の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物A1000g、水276ml、顔料-1分散物33g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1082g、還元剤錯体-1分散物299g、現像促進剤-1分散物5.7g、メルカプト化合物-1水溶液9ml、メルカプト化合物-2水溶液27mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A4を117g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【 0 2 9 9 】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で25[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]

においてそれぞれ230、60、46、24、18[mPa・s]であった。

【0300】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.38mgであった。

【0301】

4) 乳剤層(感光性層)塗布液-24の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物B1000g、水276ml、顔料-1分散物35g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物32g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物46g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg:17℃)液1082g、還元剤-2分散物153g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A4を140g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で40[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ530、144、96、51、28[mPa・s]であった。

【0302】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.25mgであった。

【0303】

5) 塗布

実施例1の乳剤層(感光性層)塗布液-11および12のかわりに乳剤層(感光性層)塗布液-14および24を用いて、熱現像感光材料-11および12と同様にして、熱現像感光材料-14および24を作成した。

【0304】

2-3. 熱現像感光材料-15および25の作成

1) ハロゲン化銀乳剤5の調製

ハロゲン化銀乳剤1においてN,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加えてから4分後に、一般式(1)の化合物である

例示化合物 (26) をメタノール溶液で銀 1 モルに対して 1.4×10^{-2} モル添加してた以外は乳剤 1 と同様にしてハロゲン化銀乳剤 5 を作成した。

【 0 3 0 5 】

2) 塗布液用混合乳剤 A5 の調製

ハロゲン化銀乳剤 5 を溶解し、ペンゾチアソリウムヨーダイドを 1 質量% 水溶液にて銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 k g あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 1 k g あたり 0.34 g となるように一般式 (1) の化合物である例示化合物 (26) を添加した。

【 0 3 0 6 】

3) 乳剤層 (感光性層) 塗布液 - 15 の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 A1000g、水 276ml、顔料 - 1 分散物 33g、有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物 21g、有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物 58g、フタラジン化合物 - 1 溶液 173g、SBR ラテックス (Tg: 17℃) 液 1082 g、還元剤錯体 - 1 分散物 299g、現像促進剤 - 1 分散物 5.7g、メルカプト化合物 - 1 水溶液 9ml、メルカプト化合物 - 2 水溶液 27ml を順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤 A5 を 117g 添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【 0 3 0 7 】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40℃ (No.1 ローター、60rpm) で 25 [mPa・s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 R F S フルードスペクトロメーターを使用した 25℃ での塗布液の粘度は剪断速度が 0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ 230、60、46、24、18 [mPa・s] であった。

【 0 3 0 8 】

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0.38 mg であった。

【 0 3 0 9 】

4) 乳剤層 (感光性層) 塗布液 - 25 の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 B1000g、水 276ml、顔料 - 1 分散物 35g、有機ポリハ

ロゲン化合物-1分散物32g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物46g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1082g、還元剤-2分散物153g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A5を140g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で40[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ530、144、96、51、28[mPa・s]であった。

【0310】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.25mgであった。

【0311】

5) 塗布

乳剤層(感光性層)塗布液-11および12のかわりに乳剤層(感光性層)塗布液-51および52を用いて、熱現像感光材料-11および1.2と同様にして、熱現像感光材料-51および52を作成した。

【0312】

2-4. 熱現像感光材料-16および26の作成

1) ハロゲン化銀乳剤6の調製

ハロゲン化銀乳剤1においてN,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加えてから4分後に、一般式(1)の化合物である例示化合物(6)をメタノール溶液で銀1モルに対して 1.4×10^{-2} モル添加した以外は乳剤1と同様にしてハロゲン化銀乳剤6を作成した。

【0313】

2) 塗布液用混合乳剤A6の調製

ハロゲン化銀乳剤6を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあた

りハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水し、塗布液用混合乳剤1kgあたり0.34gとなるように一般式(1)の化合物である例示化合物(6)を添加した。

【0314】

3) 乳剤層(感光性層)塗布液-16の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物A1000g、水276ml、顔料-1分散物33g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1082g、還元剤錯体-1分散物299g、現像促進剤-1分散物5.7g、メルカプト化合物-1水溶液9ml、メルカプト化合物-2水溶液27mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A6を117g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0315】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で25[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ230、60、46、24、18[mPa・s]であった。

【0316】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.38mgであった。

【0317】

4) 乳剤層(感光性層)塗布液-26の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物B1000g、水276ml、顔料-1分散物35g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物32g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物46g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1082g、還元剤-2分散物153g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A6を140g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No.1ローター、60rpm）で40[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ530、144、96、51、28[mPa・s]であった。

【0318】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.25mgであった。

【0319】

5) 塗布

乳剤層（感光性層）塗布液-11および12のかわりに乳剤層（感光性層）塗布液-16および26を用いて、熱現像感光材料-11および12と同様にして、熱現像感光材料-16および26を作成した。

【0320】

2-5. 写真性能の評価

1) 包装

得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

（包装材料）

PET 10μ/PE 12μ/アルミ箔9μ/Ny 15μ/カーボン3%を含むポリエチレン50μ
酸素透過率：0.02ml/atm・m²・25℃・day、水分透過率：0.10g/atm・m²・25℃・day

【0321】

2) 露光、熱現像処理

試料は富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPL（最大60mW（IIIB）出力の660nm半導体レーザー搭載）にて露光・熱現像（112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒータで熱現像感光材料-11から16は合計24秒、熱現像感光材料-21から26は合計14秒）した。

【0322】

3) 評価項目

(かぶり)

得られた画像の未露光部分の濃度をマクベス濃度計により測定した。

(未処理の感光材料の保存性 (経時カブリ) の評価)

得られた感光材料を 30℃ で 2 ヶ月保存し、経時でのカブリの変化を測定した。
このカブリ変化を、初期の濃度と保存後の濃度との差 ($\Delta F o g$) で示す。

【0323】

(プリントアウト性能の評価)

処理後のサンプルを 30℃ 70% の環境下に設置し、1000ルクスの照度の蛍光灯下で 3 日間放置した。処理前に対する被り部分の濃度の増加をプリントアウト性能とした。

この様にして試料 11～16 および 21～26 を評価した結果を表 1 に示す。

【0324】

【表 1】

試料No.	$\Delta F o g$	プリントアウト性能	備考
11	0.04	0.01	比較例
12	0.08	0.14	比較例
13	0.01	0.01	本発明
14	0.01	0.00	本発明
15	0.00	0.01	本発明
16	0.02	0.00	本発明
21	0.05	0.02	比較例
22	0.07	0.11	比較例
23	0.00	0.01	本発明
24	0.01	0.01	本発明
25	0.00	0.00	本発明
26	0.01	0.01	本発明

【0325】

この結果から明らかなように、本発明の試料はプリントアウト性能に優れ、かつ保存中にかぶりが増大することなく、保存性に優れていることが分かる。

【0326】

【発明の効果】

本発明により、プリントアウト性能に優れ、かつ保存性に優れた熱現像感光材料が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、高感度でかつ処理後の光画像保存性に優れ、生保存性にも優れた熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上の一方の面上にバインダー、有機銀塩、銀イオン用還元剤および感光性ハロゲン化銀を含む少なくとも1層の画像形成層を有する、レーザー光で露光されることを特徴とする熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が5モル%以上100モル%以下であり、かつ含窒素複素環化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-232959

[ST.10/C]:

[JP2002-232959]

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033689

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03648

【提出日】 平成14年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 山本 誠一

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西元 勝一

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の一方面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀が 1) ヨウ化銀含有率が 10 モル%以上 100 モル%以下であり、2) 下記の第一の金属群より選ばれる少なくとも 1 種の金属と下記の第二の金属群より選ばれる少なくとも 1 種の金属との 2 種以上を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

(第一の金属群)

イリジウム、ルテニウム、鉄、オスミウム、銅

(第二の金属群)

イリジウム、ルテニウム、鉄、オスミウム、レニウム、金、白金、銅、インジウム、ガリウム、鉛、タリウム、クロム、パラジウム、ニッケル、亜鉛

但し、第一の金属群より選ばれる金属と第二の金属群より選ばれる金属が同一であることはない。

【請求項 2】 該感光性ハロゲン化銀が第一の金属と第二の金属が下記の組合せの金属を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

(Ir-Fe)、(Ir-Cu)、(Ru-Cu)、(Ru-Fe)、(Fe-Os)、(Fe-Ru)、(Fe-Cu)、(Fe-Pt)、(Os-Cu)、(Os-Fe)、(Cu-Fe)、(Cu-Ru)

【請求項 3】 該感光性ハロゲン化銀が第一の金属と第二の金属が

(Ir-Fe)、(Ru-Fe)、(Fe-Cu)、(Fe-Pt)、(Ru-Cu)、(Os-Fe)、(Cu-Fe)、(Cu-Ru) の組合せの金属を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 第一の金属がコアに分布し、第二の金属がシェルに分布することを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 ハロゲン化銀乳剤がカルコゲン増感、金増感、還元増感の少なくとも 1 つで化学増感されている請求項 1 ～請求項 4 に記載の熱現像感光材料

【請求項 6】カルコゲン増感がテルル増感、セレン増感、および硫黄増感である請求項 5 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】カルコゲン増感がテルル増感とセレン増感である請求項 5 および請求項 6 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 8】カルコゲン増感がテルル増感である請求項 5 ～請求項 7 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 9】ハロゲン化銀写真乳剤のヨウ化銀含有率が、40モル%以上100モル%以下である請求項 1 ～請求項 8 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 10】ハロゲン化銀写真乳剤のヨウ化銀含有率が、90モル%以上100モル%以下である請求項 9 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 11】ハロゲン化銀粒子の粒子サイズが50nm以下、10nm以上である請求項 1 ～請求項 10 に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関し、特にヨウ化銀含量の高いハロゲン化銀乳剤を用いた熱現像感光材料に関するものであり、感度が高く、かつ低かぶりで現像処理後の画像保存性が優れた熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療分野や印刷製版分野において環境保全、省スペースの観点から写真現像処理のドライ化が強く望まれている。これらの分野では、デジタル化が進展し、画像情報をコンピューターに取り込み、保存、そして必要な場合には加工し、通信によって必要な場所で、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより感光材料に出力し、現像して画像をその場で作成するシステムが急速に広がってきている。感光材料としては、高い照度のレーザー露光で記録することができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することが必要とされている。このようなデジタル・イメージング記録材料としては、

インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像のように診断能力を決定する画質（鮮鋭度、粒状性、階調、色調）の点、記録スピード（感度）の点で、不満足であり、従来の湿式現像の医療用銀塩フィルムを代替できるレベルに到達していない。

【 0 0 0 3 】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許 3 1 5 2 9 0 4 号、同 3 4 5 7 0 7 5 号の各明細書および B. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 2 頁、1 9 9 6 年) に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、感光性ハロゲン化銀、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。

【 0 0 0 4 】

熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば 8 0 ℃ 以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。その結果、露光領域に黒色の銀画像が形成される。熱現像感光材料は、米国特許 2910377 号、特公昭 43-4924 号をはじめとする多くの文献に開示され、また、実用的には医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャー FM-DP L が発売された。

【 0 0 0 5 】

この様な有機銀塩を利用した画像形成システムは、定着工程がないため現像処理後の画像保存性、特に光が当たったときのプリントアウトの悪化が大きな問題であった。このプリントアウトを改良する手段として有機銀塩をコンバージョンすることによって形成したヨウ化銀を利用する方法が US-6143488 号、EP0922995 号に開示されている。しかしながらここで開示されたような有機銀塩をヨードで

コンバージョンする方法では十分な感度を得ることが出来ず現実のシステムを組むことは困難であった。その他ヨウ化銀を利用した感材としてはW097-48014号、W048015号、US-6165705号、特開平8-297345号、特許第2785129号等に記載があるが、いずれも十分な感度・かぶりレベルを達成できておらず、レーザー露光感材としての実用に耐えるものではなかった。

【 0 0 0 6 】

ヨウ化銀写真乳剤の感度を増加させる手段としては、ジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス 8巻、119頁、1960年発行、や同28巻、163頁、1980年発行、フォトグラフィック サイエンス アンド エンジニアリング 5巻、216頁、1961年発行などにおいて、亜硝酸ナトリウム、ピロガロール、ハイドロキノンなどのハロゲン受容体や硝酸銀水溶液への浸漬や、pAg 7.5で硫黄増感することなどにより、増感することが知られていた。しかし、実施例に示した様にこれらのハロゲン受容体の増感効果は、本発明が対象とする熱現像感光材料においてはその効果は非常に小さく極めて不十分であった。

【 0 0 0 7 】

感光性ハロゲン化銀に重金属イオンをドーブすることは、従来から種々のハロゲン化銀で行われてきた。例えば、特開2001-42471号には、ハロゲン化銀粒子内に周期律表第6族から第10族までの遷移金属をドーブすることが記載されている。これらのドーブ金属の粒子内の分布は内部より表面または表面近傍に多く分布するか、あるいは粒子内に均一に分布することが好ましく、高感度に寄与することが記載されている。ハロゲン化銀としては、臭化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀が記載され、ヨウ化銀の含有率は0.01モル%～10モル%であり、0.01モル%～5モル%が好ましい範囲である。

【 0 0 0 8 】

一方、特開2000-66325号には、イリジウム系ドーパントとイリジウム以外の遷移金属ドーパントをハロゲン化銀粒子の互いに異なる領域にドーブする方法が開示され、それによって高感度、特に高照度露光時の感度を高める効果が説明されている。ハロゲン化銀としては、上記と同様に、臭化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭

化銀が記載され、ヨウ化銀の含有率は0.01モル%～10モル%であり、0.01モル%～5モル%が好ましい範囲である。また、用途として、2層以上のハロゲン化銀乳剤層を有する多色カラー感光材料が適することが記載され、熱現像感光材料については全く触れられていない。

【0009】

以上のように、ヨウ化銀含有率が10モル%以下のハロゲン化銀乳剤については、好ましい重金属の種類およびその添加方法が知られているが、40モル%以上の高ヨウ化銀含有率のハロゲン化銀については従来全く知見がなかった。この領域の高ヨウ化銀含有率のハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が10モル%以下のハロゲン化銀乳剤とはその性質を全く異にする。重金属イオンのドーブについてもヨウ化銀含有率が10モル%以下のハロゲン化銀乳剤の知見を適用することはできず、新たな技術開発が求められた。

上記のように、このような高ヨウ化銀含有率のハロゲン化銀自体が、従来実用性がなかったため、その重金属ドーブについての関心がなかった。ましてや、熱現像感光材料に適用しようとする試みも全くなされなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高ヨウ化銀を用いた熱現像感光材料において高感度で低かぶりの画像保存性の優れた熱現像感光材料を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、下記的手段によって達成された。

1) 支持体の一方面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀が1) ヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であり、2) 下記の第一の金属群より選ばれる少なくとも1種の金属と下記の第二の金属群より選ばれる少なくとも1種の金属とを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

(第一の金属群)

イリジウム、ルテニウム、鉄、オスミウム

(第二の金属群)

ルテニウム、鉄、オスミウム、レニウム、金、白金、銅、インジウム、ガリウム、鉛、タリウム、クロム、パラジウム、ニッケル、亜鉛

但し、第一の金属群より選ばれる金属と第二の金属群より選ばれる金属が同一であることはない。

2) 第一の金属と第二の金属が下記の組合せより選ばれることを特徴とする 1) に記載の熱現像感光材料。

(I r - F e) 、 (I r - C u) 、 (R u - C u) 、 (R u - F e) 、 (F e - O s) 、 (F e - R u) 、 (F e - C u) 、 (F e - P t) 、 (O s - C u) 、 (O s - F e) 、 (C u - F e) 、 (C u - R u)

3) 第一の金属と第二の金属が (I r - F e) 、 (R u - F e) 、 (F e - C u) 、 (F e - P t) 、 (R u - C u) 、 (O s - F e) 、 (C u - F e) 、 (C u - R u) の組合せより選ばれることを特徴とする 1) 、 2) に記載の熱現像感光材料。

4) 第一の金属がコアに分布し、第二の金属がシェルに分布することを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

5) ハロゲン化銀乳剤がカルコゲン増感、金増感、還元増感の少なくとも 1 つで化学増感されている 1) ～ 4) に記載の熱現像感光材料。

6) カルコゲン増感がテルル増感、セレン増感、および硫黄増感である 5) に記載の熱現像感光材料。

7) カルコゲン増感がテルル増感とセレン増感である 5) および 6) に記載の熱現像感光材料。

8) カルコゲン増感がテルル増感である 5) ～ 7) に記載の熱現像感光材料。

9) ハロゲン化銀写真乳剤のヨウ化銀含有率が、80モル%以上100モル%以下である 1) ～ 8) に記載の熱現像感光材料。

10) ハロゲン化銀写真乳剤のヨウ化銀含有率が、90モル%以上100モル%以下である 9) に記載の熱現像感光材料。

11) ハロゲン化銀粒子の粒子サイズが50nm以下、5nm以上である 1)

～ 1 0) に記載の熱現像感光材料。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

1. 熱現像感光材料

本発明の熱現像感光材料は、支持体の少なくとも一方向上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有している。また、好ましくは画像形成層の上に表面保護層、あるいはその反対面にバック層やバック保護層などを有してもよい。

これらの各層の構成、およびその好ましい成分について詳しく説明する。

【 0 0 1 3 】

1 - 1. 画像形成層

1 - 1 - 1. 感光性ハロゲン化銀

1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が 4 0 モル % 以上、1 0 0 モル % 以下と高い組成のものであることが重要である。残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀またはチオシアン酸銀や燐酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

【 0 0 1 4 】

さらに、ヨウ化銀含有率が 8 0 モル % 以上 1 0 0 モル % 以下であると好ましく、特に 8 5 モル % 以上 1 0 0 モル % 以下、ないし 9 0 モル % 以上 1 0 0 モル % 以下であることが処理後の光照射に対する画像保存性の観点では極めて好ましい。

【 0 0 1 5 】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。

構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【 0 0 1 6 】

2) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、粒子サイズは特に重要である。ハロゲン化銀のサイズが大きいと、必要な最高濃度を達成するために必要なハロゲン化銀の塗布量が増加する。本発明者は、本発明で好ましく用いられるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、その塗布量が多いと現像が著しく抑制され低感化するとともに現像の時間に対する濃度安定性が悪化し好ましくなく、そのため一定以上の粒子サイズでは所定の現像時間で最高濃度が得られないことを見出した。一方、その添加量を制限すればヨウ化銀ながら十分な現像性を有することを発見した。

【 0 0 1 7 】

この様に高ヨウ化銀を用いた場合、十分な最高光学濃度を達成するためには、ハロゲン化銀粒子のサイズは従来の臭化銀や低ヨウド含量のヨウ臭化銀に比べて十分に小さいことが必要である。好ましいハロゲン化銀の粒子サイズは5 nm以上70 nm以下であり、さらに5 nm以上55 nm以下であることが好ましい。特に好ましくは10 nm以上45 nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡により観察した投影面積と同面積の円像に換算したときの直径の平均をいう。

【 0 0 1 8 】

3) 塗布量

この様なハロゲン化銀粒子の塗布量は、後述する非感光性有機銀塩の銀1モルに対して0.5モル%以上15モル%以下、好ましくは0.5モル%以上12モル%以下、10モル%以下であることがさらに好ましい。1モル%以上9モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは1モル%以上7モル%以下であ

る。本発明者の見出したヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀による著しい現像抑制を押さえるためには、この添加量の選択は極めて重要である。

【 0 0 1 9 】

4) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法、特開平11-352627号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

【 0 0 2 0 】

5) 粒子形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体粒子、八面体粒子、14面体粒子、12面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができる。とくに、12面体粒子、14面体粒子、と平板状粒子が好ましい。本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R.L.JENKINS et al. J of Phot. Sci. Vol.28 (1980)のp 164-Fig1に示されているような接合粒子が挙げられる。同Fig.1に示されているような平板上粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【 0 0 2 1 】

6) 重金属

本発明の感光性ハロゲン化銀は、少なくとも第一のドーピング金属と第二のドーピング金属を含有することを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

本発明において、第一のドーピング金属と第二のドーピング金属の併用は、その相乗効果によってそれぞれ単独使用よりも高い感度をもたらす。これらの金属はハロゲン化銀粒子の内部の互いに異なる領域に局在させるのが好ましい。例えば、第一の金属を粒子のコア部分に多く存在させ、第二の金属は、粒子のシェル部分に多く存在させるのが好ましい。あるいは、逆に、第一の金属をシェルに、第二の金属をコアに局在させることも好ましい。あるいは、第一の金属をシェルに局在させ、第二の金属を粒子全体に均一に分布させることもできる。粒子内の異なる領域に互いに局在することによってそれぞれの増感効果を相乗的に発現させることができる。

【 0 0 2 3 】

これらの金属をハロゲン化銀粒子にドーブするには、ハロゲン化銀粒子形成時に、水溶性ハロゲンイオン溶液、あるいは硝酸銀水溶液にこれらの重金属の錯塩を混合しておき、これらを混合する際に結晶内部に取り込ませる方法が通常行われる。結晶内部に局在させる方法は、ハロゲン化銀粒子の結晶成長段階において、これらの金属を混合するタイミングによって制御される。例えば、よりコアに局在させる場合は粒子形成の初期段階にドーブ金属が添加される。よりシェル部に局在させるには後期に混合するか、あるいは粒子形成終了後、これらのドーブ金属を別の微粒子にドーブしておき、この微粒子を混合して、粒子間で金属イオンを転移させる方法も用いることができる。

【 0 0 2 4 】

6-1) 第一の金属群

第一の金属は、イリジウム、ルテニウム、鉄、オスミウム、銅よりなる群より選ばれる。この中で、より好ましいのは イリジウム、鉄で、特に好ましいのはイリジウム、銅である。

これらの金属を中心金属とする金属錯体で用いるのが好ましい。

【 0 0 2 5 】

例えば、イリジウムを中心金属とする金属錯体としては、3価または4価のイリジウム錯体であり、例えば、ヘキサクロロイリジウム(III)錯塩、ヘキサクロロイリジウム(IV)錯塩、ヘキサブロモイリジウム(III)錯塩、ヘキサブロモイリジウム(IV)錯塩、ヘキサヨードイリジウム(III)錯塩、ヘキサヨードイリジウム(IV)錯塩、アクアペンタクロロイリジウム(III)錯塩、アクアペンタクロロイリジウム(IV)錯塩、アクアペンタブロモイリジウム(III)錯塩、アクアペンタブロモイリジウム(IV)錯塩、アクアペンタヨードイリジウム(III)錯塩、アクアペンタヨードイリジウム(IV)錯塩、ジアクアテトラクロロイリジウム(III)錯塩、ジアクアテトラクロロイリジウム(IV)錯塩、ジアクアテトラブロモイリジウム(III)錯塩、ジアクアテトラブロモイリジウム(IV)錯塩、ジアクアテトラヨードイリジウム(III)錯塩、ジアクアテトラヨードイリジウム(IV)錯塩、トリアクアトリクロロイリジウム(III)錯塩、トリアクアトリクロロイリジウム(IV)錯塩、トリアクアトリブロモイリジウム(III)錯塩、トリアクアトリブロモイリジウム(IV)錯塩、トリアクアトリヨードイリジウム(III)錯塩、トリアクアトリヨードイリジウム(IV)錯塩、ヘキサアンミンイリジウム(III)錯塩、ヘキサアンミンイリジウム(IV)錯塩、ヘキサクロロルテニウム(II)錯塩、ヘキサブロモルテニウム(II)錯塩、ヘキサヨードルテニウム(II)錯塩、アクアペンタクロロルテニウム(II)錯塩、ニトロシルペンタクロロルテニウム(II)錯塩、アクアペンタブロモルテニウム(II)錯塩、ニトロシルペンタブロモルテニウム(II)錯塩、アクアペンタヨードルテニウム(II)錯塩、ニトロシルペンタヨードルテニウム(II)錯塩、ジアクアテトラクロロルテニウム(II)錯塩、ジアクアテトラブロモルテニウム(II)錯塩、ジアクアテトラヨートルテニウム(II)錯塩、トリアクアトリブロモルテニウム(II)錯塩、トリアクアトリクロロルテニウム(II)錯塩、ヘキサアンミンルテニウム(II)錯塩、ヘキサシアノルテニウム(II)錯塩、ヘキサクロロ鉄(II)錯塩、ヘキサブロモ鉄(II)錯塩、ヘキサヨード鉄(II)錯塩、アクアペンタクロロ鉄(II)錯塩、アクアペンタブロモ鉄(II)錯塩、アクアペンタヨード鉄(II)錯塩、ジアクアテトラクロロ鉄(II)錯塩、ジアクアテトラブロモ鉄(II)錯塩、ジアクアテトラヨート鉄(II)錯塩、トリアクアトリブロモ鉄(II)錯塩

、トリアクタトリクロロ鉄(II)錯塩、ヘキサアンミン鉄(II)錯塩、ヘキサシアノ鉄(II)錯塩、ヘキサクロロオスミウム(II)錯塩、ヘキサブロモオスミウム(II)錯塩、ヘキサヨードオスミウム(II)錯塩、アクアペンタクロロオスミウム(II)錯塩、アクアペンタブロモオスミウム(II)錯塩、アクアペンタヨードオスミウム(II)錯塩、ジアクアテトラクロロオスミウム(II)錯塩、ジアクアテトラブロモオスミウム(II)錯塩、ジアクアテトラヨートオスミウム(II)錯塩、トリアクタトリブロモオスミウム(II)錯塩、トリアクタトリクロロオスミウム(II)錯塩、ヘキサアンミンオスミウム(II)錯塩、ヘキサシアノオスミウム(II)錯塩、酢酸銅(I)、酢酸銅(II)、硝酸銅(I)、硝酸銅(II)、テトラクロロ銅(I)錯塩、テトラクロロ銅(II)錯塩、テトラブロモ銅(I)錯塩、テトラブロモ銅(II)錯塩、テトラヨード銅(I)錯塩、テトラヨード銅(II)錯塩、テトラアンミン銅(I)錯塩、テトラアンミン銅(II)錯塩、テトラシアノ銅(I)錯塩、テトラシアノ銅(II)錯塩をあげることができる。

【 0 0 2 6 】

本発明では、第一の金属の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-1} モル、より好ましくは、 1×10^{-6} モル～ 1×10^{-2} モルの範囲である。

【 0 0 2 7 】

本発明では、第一の金属は、ハロゲン化銀粒子のいかなる部分に分布しても良い。粒子内に均一に分布しても良いし、粒子のコア部分、中殻部分、表面あるいは表面近傍(シェル)などに局在しても良い。

局在させる場合は、コア部分が好ましい。

【 0 0 2 8 】

6-2) 第二の金属群

第二の金属は、ルテニウム、鉄、レニウム、金、白金、銅、インジウム、ガリウム、鉛、タリウム、クロム、パラジウム、ニッケル、亜鉛の金属群より選ばれる。

この中で、より好ましいのはルテニウム、鉄、レニウム、金、白金、銅で、特に好ましいのはルテニウム、鉄である。

これらの金属は、第一の金属と同様に金属錯塩として添加されるのが好ましい

【 0 0 2 9 】

これらの金属は、ハロゲン化銀粒子の全体わたって均一に分布するか、粒子のコア部分、中殻部分、表面あるいは表面近傍（シェル）などに局在しても良い。

局在させる場合は、表面あるいは表面近傍（シェル）が好ましい。

【 0 0 3 0 】

第二の金属のドーブ量は、ハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-1} モルが好ましく、より好ましくは、 1×10^{-6} モル～ 1×10^{-2} モルであり、さらに好ましくは、 1×10^{-5} モル～ 5×10^{-3} モルである。

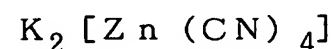
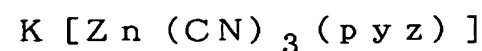
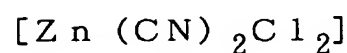
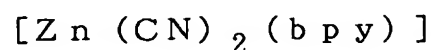
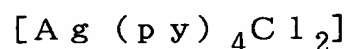
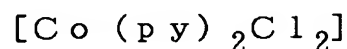
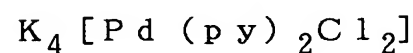
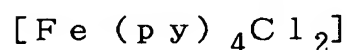
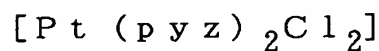
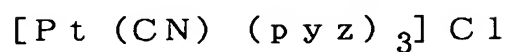
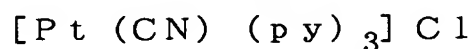
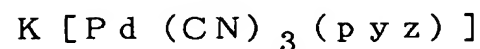
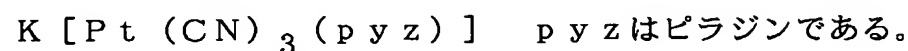
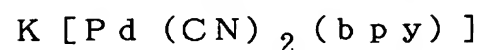
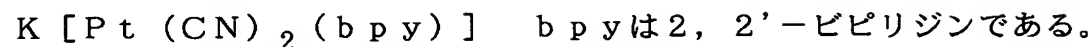
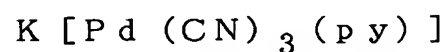
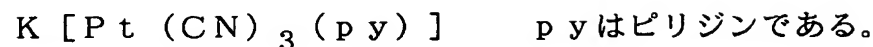
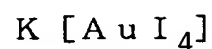
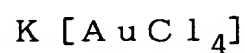
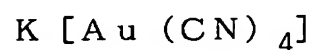
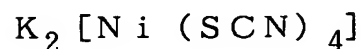
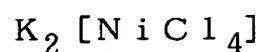
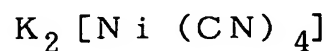
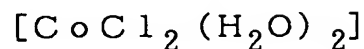
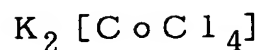
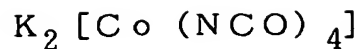
【 0 0 3 1 】

本発明で用いられる金属錯体の具体例を下記に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

$K_4 [Fe (CN)_6]$
 $K_3 [Fe (CN)_6]$
 $K_4 [Ru (CN)_6]$
 $K_4 [Os (CN)_6]$
 $K_3 [Co (CN)_6]$
 $K_3 [Rh (CN)_6]$
 $K_3 [Cr (CN)_6]$
 $K_3 [Re (CN)_6]$
 $K_2 [Rh (H_2O) Cl_5]$
 $K_3 [Rh Cl_6]$
 $K_3 [Ru Cl_6]$
 $K_3 [Re Cl_6]$
 $K_3 [Ru Br_6]$
 $K_3 [Os Cl_6]$
 $K_3 [Cr Cl_6]$

$K_3 [RhBr_6]$
 $CuCl$
 $CuCl_2$
 $CuBr$
 $CuBr_2$
 CuI
 CH_3CO_2Cu
 $(CH_3CO_2)_2Cu$
 $(CH_3CO_2)_2Co$
 $(CH_3CO_2)_2Fe$
 $(CH_3CO_2)_2Rh$
 CoI_2
 $Co(OH)_2$
 $K_2 [Ru(H_2O)Cl_5]$
 $K_2 [Ru(NO)Cl_5]$
 $K_2 [Pd(CN)_4]$
 $K_2 [PdCl_4]$
 $K_2 [PdBr_4]$
 $K_2 [Pd(NO_2)_4]$
 $K_2 [Pd(SCN)_4]$
 $K_2 [Pt(CN)_4]$
 $K_2 [PtCl_4]$
 $K_2 [PtBr_4]$
 $K_2 [PtI_4]$
 $K_2 [Pt(NO_2)_4]$
 $K_2 [Pt(SCN)_4]$
 $K_2 [Pt(NO_2)_2(NH_3)_2]$
 $trans - [PtCl_2(NH_3)_2]$
 $cis - [PtCl_2(NH_3)_2]$



$K_2 [ZnCl_4]$
 $K_2 [ZnI_4]$
 $K_2 [Cu(CN)_3(py)]$
 $K [Cu(CN)_2(bpy)]$
 $K_3 [Cu(CN)_2Cl_2]$
 $K_2 [Cu(CN)_3(py z)]$
 $K_3 [Cu(CN)_4]$
 $K_3 [CuCl_4]$
 $K_3 [CuI_4]$
 $K [Au(CN)_2(bpy)]$
 $K_3 [Au(CN)_2Cl_2]$
 $K_2 [Au(CN)_3(py z)]$
 $K [PtCl_2(Im)_2]$ Imはイミダゾールである。
 $[ZnCl_2(Im)_2]$
 $K [PdCl(Im)_3]$
 $K [PdCl_2(Im)_2]$
 $K [CuCl_2(Im)_2]$
 $K [AuCl_2(Im)_2]$
 $K [CoCl_3(Im)]$
 $[CoCl_2(Im)_2]$
 $[CoCl(Im)_3] Cl$
 $[Co(Im)_4] Cl_2$
 $K [Co(CN)_3(Im)]$
 $[Co(CN)_2(Im)_2]$
 $[Co(CN)(Im)_3] Cl$
 $[CoCl_2(bim)_2]$ bim はベンズイミダゾールである。
 $[CoCl(bim)_3] Cl$
 $[Co(bim)_4] Cl_2$
 $K [Pt(CN)_2(phen)]$ Phen は1, 10-フェナントロリンである

。

[Zn(CN)₂(phen)]

K[Cu(CN)₂(phen)]

K[Au(CN)₂(phen)]

K[Co(CN)₂(phen)]

【0033】

6-3) その他

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、上記の金属以外に、第三の金属として、特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている金属塩、あるいは金属錯体を含有しても良い。

【0034】

6-4) ドープされた金属の定量、およびその粒子内分布の測定

本発明による粒子形成方法で作成された感光性ハロゲン化銀粒子内のこれらのドープされた金属の定量、およびその分布は、特開2001-42471号に記載されている方法などにより確認することができる。まず、アクチナーゼ水溶液添加および遠心分離により、ゼラチンを分離する。その後、アンモニア水溶液やシアン化カリウム水溶液などのハロゲン化銀溶剤で徐々にハロゲン化銀粒子を表面から溶解し、上澄み液を存在する金属イオンの濃度を高周波誘導プラズマ発光分析装置(ICP-MS)、高周波誘導プラズマ発光分析装置(ICP-AFS)あるいは原子吸光にて定量できる。

【0035】

7) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【 0 0 3 6 】

8) 化学増感

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、未化学増感でもよいが、カルコゲン増感法、金増感法、還元増感法の少なくとも1つの方法で化学増感されるのが好ましい。カルコゲン増感法としては、硫黄増感法、セレン増感法およびテルル増感法が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いる事が出来る。

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチルーN'-（4-メチルー2-チアゾリル）チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソーオキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、ヘキサチオカン-チオン）、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

【 0 0 3 8 】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109340号、同4-271341号、同5-40324号、同5-11385号、特願平4-202415号、同4-330495号、同4-333030号、同5-4203号、同5-4204号、同5-106977号、同5-236538号、同5-241642号、同5-286916号などに記載されているセレン化合物を

用いる事が出来る。

【 0 0 3 9 】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N，N－ジメチルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチルトリメチルセレノ尿素）、セレノアミド類（例えば、セレノアミド、N，N－ジエチルフェニルセレノアミド）、フォスフィンセレニド類（例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレニド）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ－p－トリルセレノフォスフェート、トリ－n－ブチルセレノフォスフェート）、セレノケトン類（例えば、セレノベンゾフェノン）、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭46－4553号、同52－34492号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いる事が出来る。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

【 0 0 4 0 】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4－224595号、同4－271341号、同4－333043号、同5－303157号、同6－27573号、同6－175258号、同6－180478号、同6－208186号、同6－208184号、同6－317867号、同7－140579号、同7－301879号、同7－301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いる事が出来る。

【 0 0 4 1 】

具体的には、フォスフィンテルリド類（例えば、ブチル－ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシ－ジフェニルフォスフィンテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例えば、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N－フェニル－N－メチルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N－フェニル－N－メチルカルバモイル）テルリド、ビス（N－フェニル－N－ベンジルカルバモイル）

テルリド、ビス（エトキシカルボニル）テルリド）、テルロ尿素類（例えば、N，N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N，N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素）テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル（ジ）テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式（II），（III），（IV）で示される化合物がより好ましい。

【 0 0 4 2 】

特に本発明のカルコゲン増感においてはセレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。

【 0 0 4 3 】

金増感においては、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique（Paul Momtel 社刊、1987年、第5版）、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレニドなどでありこれらにくわえて、米国特許第2642361号、同5049484号、同5049485号、同5169751号、同5252455号、ベルギー特許第691857などに記載の金化合物も用いることが出来る。また P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique（Paul Momtel 社刊、1987年、第5版）、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事も出来る。

【 0 0 4 4 】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて用いることが好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレントルル増感、金硫黄セレントルル増感である。

【 0 0 4 5 】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。

【 0 0 4 6 】

本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-2} モル程度を用いる。

同様に、本発明で用いられる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル ～ 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-6} モル ～ 5×10^{-3} モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあるが、 pA_g としては 8 以下、好ましくは 7.0 以下より 6.5 以下、とくに 6.0 以下、および pA_g が 1.5 以上、好ましくは 2.0 以上、特に好ましくは 2.5 以上の条件であり、 pH としては 3 ～ 10、好ましくは 4 ～ 9、温度としては 20 ～ 95℃、好ましくは 25 ～ 80℃ 程度である。

【 0 0 4 7 】

本発明においてカルコゲン増感や金増感に加えて、さらに還元増感も併用することができる。とくにカルコゲン増感と併用するのが好ましい。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でもよい。また、乳剤の pH を 8 以上または pA_g を 4 以下に保持して熟成することにより還元増感することも好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル ～ 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-6} モル ～ 5×10^{-2} モルである。

【 0 0 4 8 】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、金増感、カルコゲン増感、の少なくとも1つの方法で化学増感されていることが高感度の熱現像感光材料を設計する点から好ましい。

【 0 0 4 9 】

9) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は特に600nm以上900nm以下、または300nm以上500nm以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【 0 0 5 0 】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【 0 0 5 1 】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

1 0) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの、金属ドーピングの異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.21logE以上の差を持たせることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

1 1) ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

本発明の感光性ハロゲン化銀の粒子は、非感光性有機銀塩の存在しないところで形成され、化学増感されることが特に好ましい。有機銀塩に対してハロゲン化剤を添加することによってハロゲン化銀を形成する方法では十分な感度が達成できない場合があるからである。

ハロゲン化銀と有機銀塩を混合する方法としては、別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があげられる。いずれの方法でも本発明の効果を好ましく得ることができる。

【 0 0 5 4 】

1 2) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwa

rds、A.W.Nienow著、高橋幸司訳”液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【 0 0 5 5 】

1 - 1 - 2. 有機銀塩の説明

本発明に用いる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率50モル%以上100モル%以下の有機酸銀を用いることが好ましい。特にベヘン酸銀含有率は75モル%以上98モル%以下であることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b / a$$

【 0 0 5 7 】

このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x(平均)と

したとき、 x （平均） ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \geq x$ （平均） ≥ 1.5 、より好ましくは $15 \geq x$ （平均） ≥ 1.5 である。因みに針状とは $1 \leq x$ （平均） < 1.5 である。

【 0 0 5 8 】

りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1以上4以下、さらに好ましくは1以上3以下、特に好ましくは1以上2以下である。

【 0 0 5 9 】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下であることを指す。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差から求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【 0 0 6 0 】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1号、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、特開2001-163827号、特開2001-163889～90号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

【 0 0 6 1 】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を

製造することが可能である。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【 0 0 6 2 】

本発明の有機銀塩は所望の量で利用できるが、銀量として $0.1 \sim 5 \text{g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3 \text{g/m}^2$ である。特に好ましく $1.2 \sim 2.5 \text{g/m}^2$ である。

【 0 0 6 3 】

1 - 1 - 3. 還元剤

本発明の熱現像感光材料は、有機銀塩のための還元剤を含む。該還元剤は、銀イオンを金属銀に還元できる任意の物質（好ましくは有機物）でよい。該還元剤の例は、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号、段落番号 0 0 4 3 ~ 0 0 4 5 や、欧州特許 0 8 0 3 7 6 4 号、p. 7、3 4 行 ~ p. 1 8、1 2 行に記載されている。

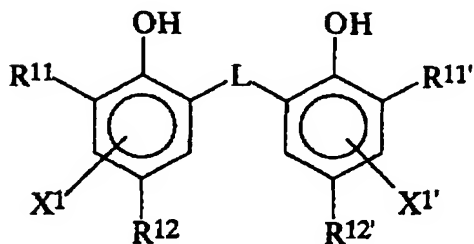
【 0 0 6 4 】

本発明に用いられる好ましい還元剤は、フェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤、あるいはビスフェノール系還元剤である。特に次の一般式 (R) で表される化合物が好ましい。

【 0 0 6 5 】

一般式 (R)

【化 1】



【 0 0 6 6 】

一般式 (R) においては、 R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は - S - 基または - C H R¹³ - 基を表す。 R^{13} は水素

原子または炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【 0 0 6 7 】

各置換基について詳細に説明する。

1) R^{11} および $R^{11'}$

R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に置換または無置換の炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

【 0 0 6 8 】

2) R^{12} および $R^{12'}$ 、 X^1 および $X^{1'}$

R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

X^1 および $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【 0 0 6 9 】

3) L

Lは $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R^{13} の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

【 0 0 7 0 】

アルキル基の置換基の例は R^{11} の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【 0 0 7 1 】

4) 好ましい置換基

R^{11} および $R^{11'}$ として好ましくは炭素数 3 ～ 1 5 の 2 級または 3 級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 R^{11} および $R^{11'}$ としてより好ましくは炭素数 4 ～ 1 2 の 3 級アルキル基で、その中でも *t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

【 0 0 7 2 】

R^{12} および $R^{12'}$ として好ましくは炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

【 0 0 7 3 】

X^1 および $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【 0 0 7 4 】

L は好ましくは $-CHR^{13}-$ 基である。

【 0 0 7 5 】

R^{13} として好ましくは水素原子または炭素数 1 ～ 1 5 のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 R^{13} として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【 0 0 7 6 】

R^{13} が水素原子である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ は好ましくは炭素数 2 ～ 5 のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

【 0 0 7 7 】

R^{13} が炭素数1～8の1級または2級のアシル基である場合、 R^{12} および $R^{12'}$ はメチル基が好ましい。 R^{13} の炭素数1～8の1級または2級のアシル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【 0 0 7 8 】

R^{11} 、 $R^{11'}$ および R^{12} 、 $R^{12'}$ とがいずれもメチル基である場合、 R^{13} は2級のアシル基であることが好ましい。この場合、 R^{13} の2級アシル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

【 0 0 7 9 】

上記還元剤は、 R^{11} 、 $R^{11'}$ および R^{12} および $R^{12'}$ 、および R^{13} の組合せにより、種々の熱現像性能が異なる。2種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては還元剤を2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

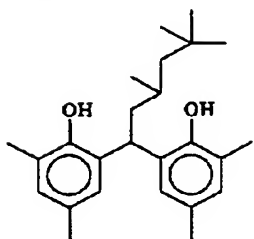
【 0 0 8 0 】

以下に本発明の一般式(R)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

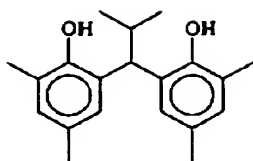
【 0 0 8 1 】

【化 2】

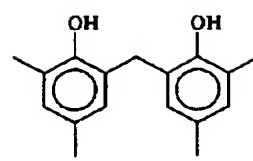
(R - 1)



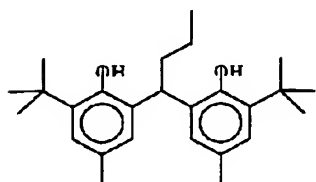
(R - 2)



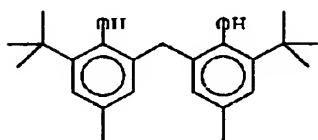
(R - 3)



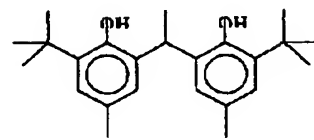
(R - 4)



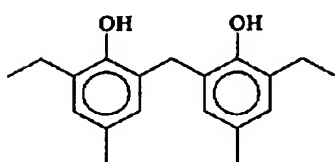
(R - 5)



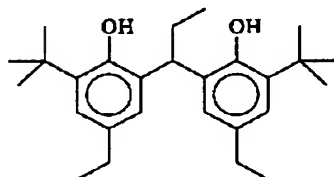
(R - 6)



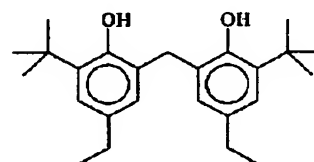
(R - 7)



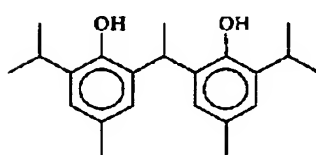
(R - 8)



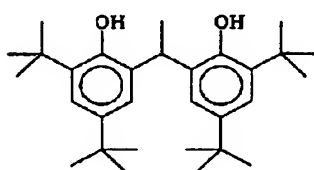
(R - 9)



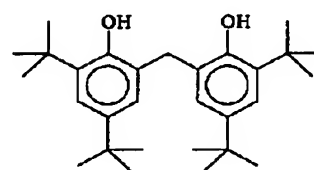
(R - 1 0)



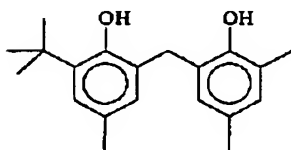
(R - 1 1)



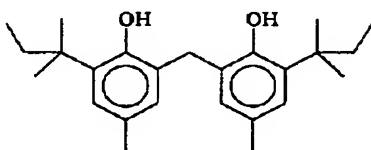
(R - 1 2)



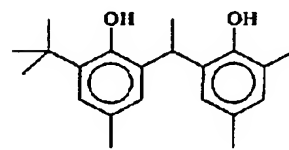
(R - 1 3)



(R - 1 4)



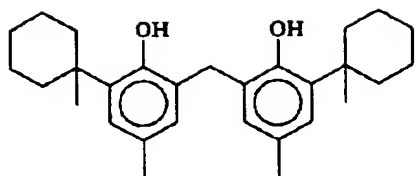
(R - 1 5)



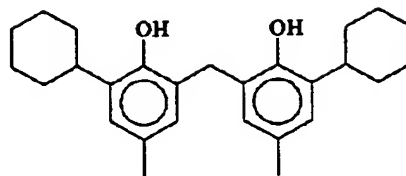
【 0 0 8 2 】

【化 3】

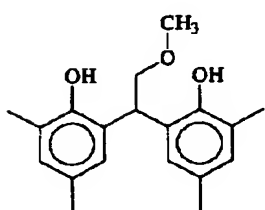
(R-16)



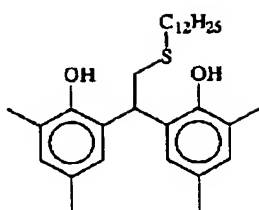
(R-17)



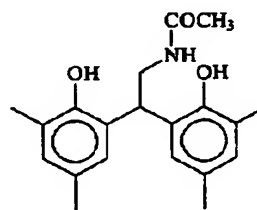
(R-18)



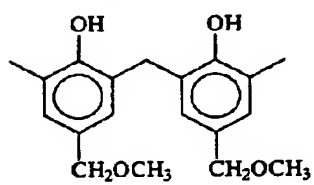
(R-19)



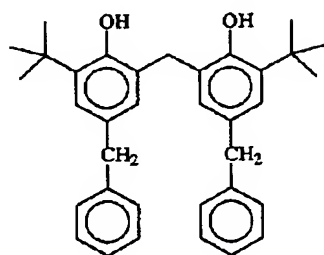
(R-20)



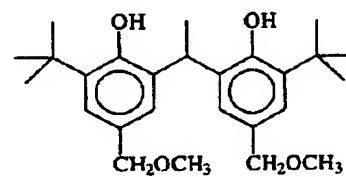
(R-21)



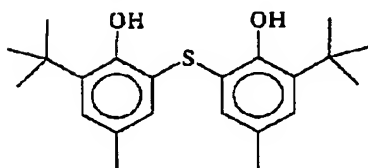
(R-22)



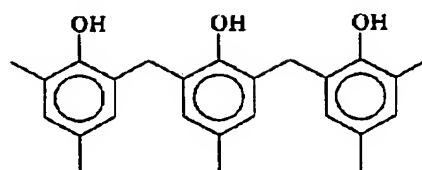
(R-23)



(R-24)



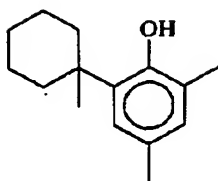
(R-25)



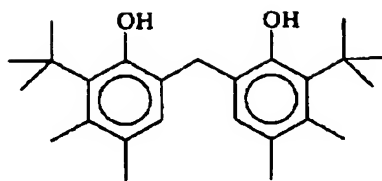
【0083】

【化 4】

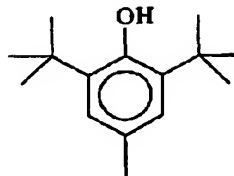
(R-26)



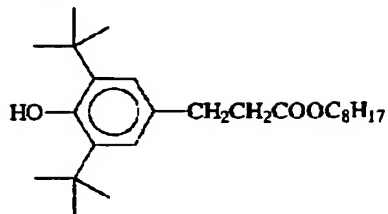
(R-27)



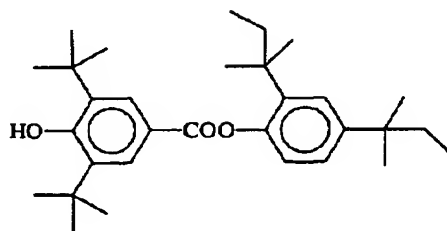
(R-28)



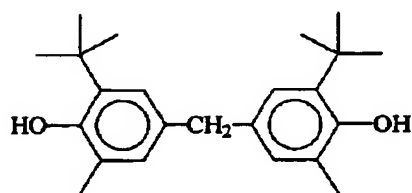
(R-29)



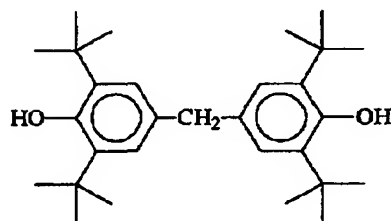
(R-30)



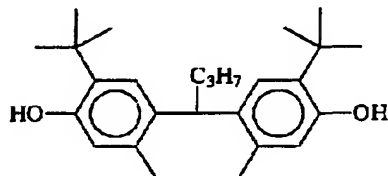
(R-31)



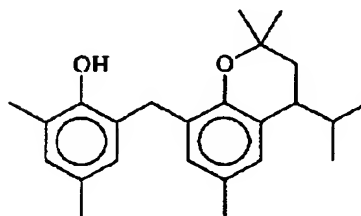
(R-32)



(R-33)



(R-34)



【0084】

特に (R-1) ~ (R-20) に示すような化合物であることが好ましい。

【0085】

本発明において還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀 1 モルに対しては 5 ~ 50 % モル含まれることが好ましく、10 ~ 40 モル

ル%で含まれることがさらに好ましい。

【 0 0 8 6 】

本発明の還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

【 0 0 8 7 】

本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

【 0 0 8 8 】

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。好ましくは、サンドミルを使った分散方法である。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【 0 0 9 0 】

特に好ましいのは、還元剤の固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ $0.01\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ ~ $5\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $1\ \mu\text{m}$ の微粒子として添加するのが好ましい。本願においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

【 0 0 9 1 】

1 - 1 - 4. 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号や特開2000-330234号等に記載の一般式（A）で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開2001-92075号記載の一般式（II）で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号や特開平11-15116号等に記載の一般式（I）、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物、特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

【 0 0 9 2 】

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物および特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が特に好ましい。

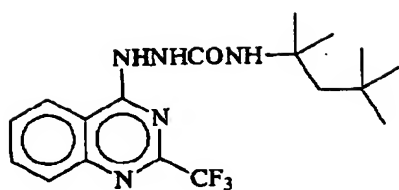
【 0 0 9 3 】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

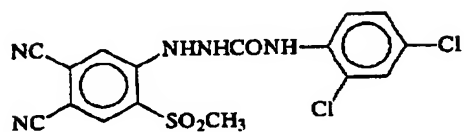
【 0 0 9 4 】

【化 5】

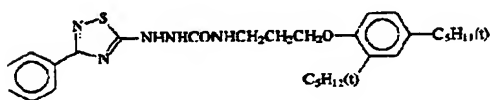
(A - 1)



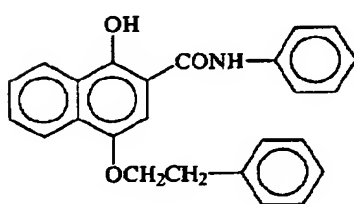
(A - 3)



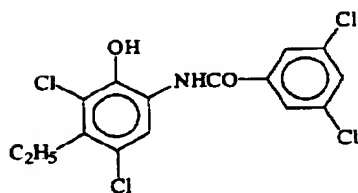
(A - 5)



(A - 7)



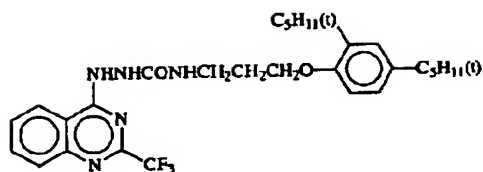
(A - 9)



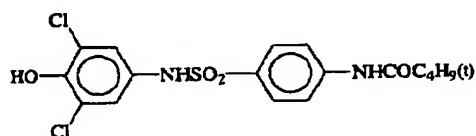
【0095】

1-1-5. 水素結合性化合物

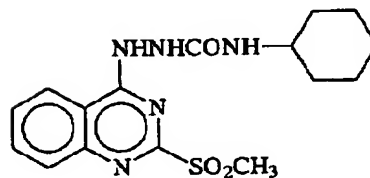
(A - 2)



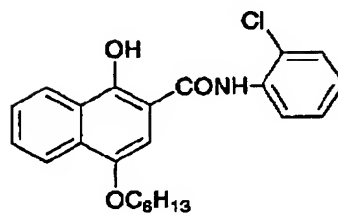
(A - 4)



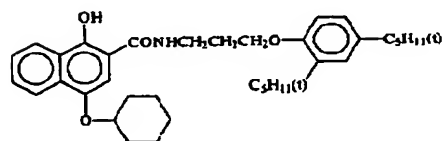
(A - 6)



(A - 8)



(A - 10)



本発明では、還元剤の芳香族性の水酸基（-OH）と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

【0096】

水素結合を形成しうる基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra はH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

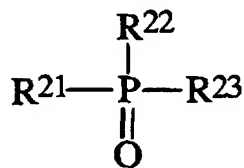
【0097】

本発明で、特に好ましい水素結合性化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

【0098】

一般式（D）

【化6】



【0099】

一般式（D）において R^{21} ないし R^{23} は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

【0100】

R^{21} ないし R^{23} が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アル

キルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

【0101】

R^{21} ないし R^{23} のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

【0102】

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

【0103】

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

【0104】

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

【0105】

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【 0 1 0 6 】

R^{21} ないし R^{23} としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では R^{21} ないし R^{23} のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では R^{21} ないし R^{23} が同一の基である場合が好ましい。

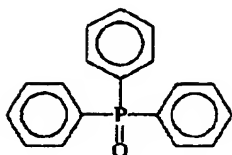
【 0 1 0 7 】

以下に本発明における一般式 (D) の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

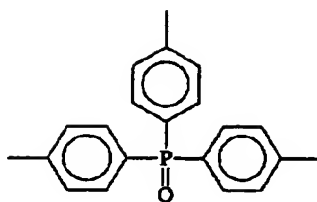
【 0 1 0 8 】

【化 7】

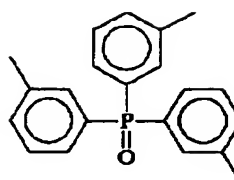
(D - 1)



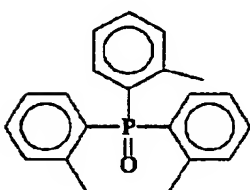
(D - 2)



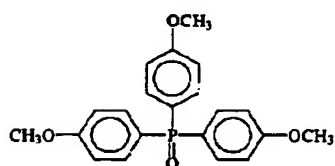
(D - 3)



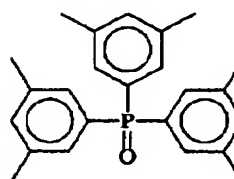
(D - 4)



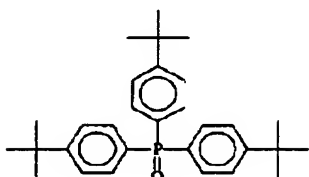
(D - 5)



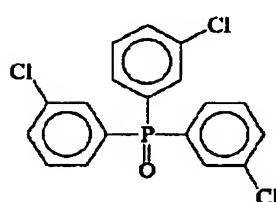
(D - 6)



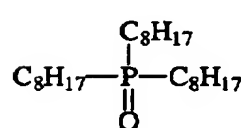
(D - 7)



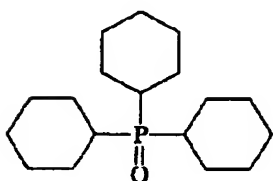
(D - 8)



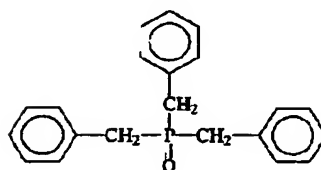
(D - 9)



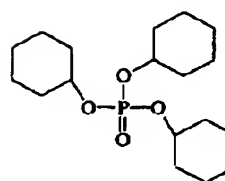
(D - 1 0)



(D - 1 1)



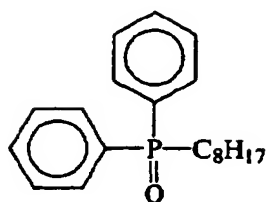
(D - 1 2)



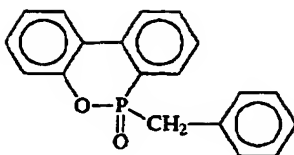
【 0 1 0 9 】

【化 8】

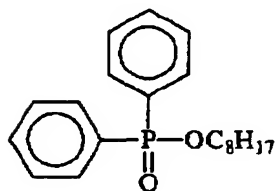
(D - 1 3)



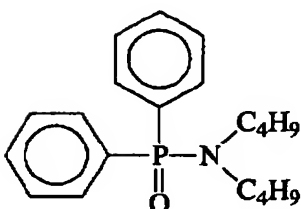
(D - 1 4)



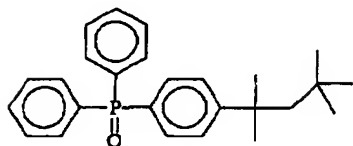
(D - 1 5)



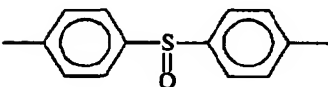
(D - 1 6)



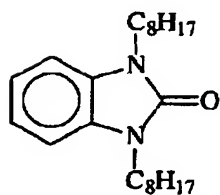
(D - 1 7)



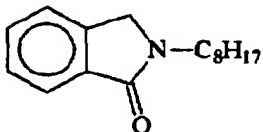
(D - 1 8)



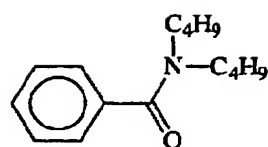
(D - 1 9)



(D - 2 0)



(D - 2 1)



【 0 1 1 0 】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に特願2000-192191号、同2000-194811号に記載のものがあげられる。

【 0 1 1 1 】

本発明の水素結合性化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができ

る。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基を有する化合物と水素結合による錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式 (D) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

【 0 1 1 2 】

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の水素結合性化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

【 0 1 1 3 】

本発明の水素結合性化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは30～100モル%の範囲である。

【 0 1 1 4 】

1-1-6. バインダー

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレンー無水マレイン酸共重合体類、スチレンーアクリロニトリル共重合体類、スチレンーブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

【 0 1 1 5 】

本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は10℃以上80℃以下であることが好ましく、20℃～70℃であることがより好ましく、23℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

【0116】

なお、本明細書においてT_gは下記の式で計算される。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

【0117】

ここでは、ポリマーはi = 1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X_iはi番目のモノマーの重量分率（ $\sum X_i = 1$ ）、T_{gi}はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。ただし \sum はi = 1からnまでの和をとる。

尚、各モノマーの単独重合体ガラスの転移温度の値（T_{gi}）はPolymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience, 1989))の値を採用した。

【0118】

バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。T_gの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均T_gが上記の範囲に入ることが好ましい。

【0119】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。

最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【 0 1 2 0 】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に 7 0 質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。

水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【 0 1 2 1 】

また「2 5℃ 6 0 % R Hにおける平衡含水率」とは、2 5℃ 6 0 % R Hの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 W_1 と 2 5℃で絶乾状態にあるポリマーの重量 W_0 を用いて以下のように表すことができる。

$$25^{\circ}\text{C } 60\% \text{RH における平衡含水率} = [(W_1 - W_0)/W_0] \times 100 (\text{質量}\%)$$

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座 1 4、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【 0 1 2 2 】

本発明のバインダーポリマーの 2 5℃ 6 0 % R Hにおける平衡含水率は 2 質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは 0. 0 1 質量%以上 1. 5 質量%以下、さらに好ましくは 0. 0 2 質量%以上 1 質量%以下が望ましい。

【 0 1 2 3 】

本発明のバインダーは水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は 1 ~ 5 0 0 0 0 n m、より好ましくは 5 ~ 1 0 0 0 n m 程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【 0 1 2 4 】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えば S B R 樹脂)、ポリ(ウ

レタン) 類、ポリ (塩化ビニル) 類、ポリ (酢酸ビニル) 類、ポリ (塩化ビニリデン) 類、ポリ (オレフィン) 類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。

【 0 1 2 5 】

これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～100000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【 0 1 2 6 】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T_gはガラス転移温度を表す。

【 0 1 2 7 】

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000、T_g61℃)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000、T_g59℃)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性、T_g-17℃)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g17℃)

P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g24℃)

P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)

P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性、T_g29℃)

P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)

P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)

P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)

P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)

P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)

P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス (分子量130000、Tg43℃)

P-14;-MMA(63)-EA(35)- AA(2)のラテックス (分子量33000、Tg47℃)

P-15;-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg23℃)

P-16;-St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg20.5℃)

【 0 1 2 8 】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート、EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸、2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート、St；スチレン、Bu；ブタジエン、AA；アクリル酸、DVB；ジビニルベンゼン、VC；塩化ビニル、AN；アクリロニトリル、VDC；塩化ビニリデン、Et；エチレン、IA；イタコン酸。

【 0 1 2 9 】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635,4718, 4601 (以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811,814, 821, 820, 857 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650、611, 675, 850 (以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS (以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40 (以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C (以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410, 438C, 2507 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G351, G576 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502, L513 (以上旭化成工業(株)製)など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120, SA100 (以上三井石油化学(株)製)などを挙げるができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【 0 1 3 0 】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるス

チレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40 : 60 ~ 95 : 5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60 ~ 99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0131】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8,14,15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx 416等が挙げられる。

【0132】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

【0133】

これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0134】

本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスをバインダーに用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10 ~ 10/1、更には1/5 ~ 4/1の範囲が好ましい。

【0135】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400 ~ 5、より好ましくは200 ~ 10の範囲が好ましい。

【0136】

本発明の画像形成層の全バインダー量は0.2 ~ 30 g/m²、より好ましくは1 ~ 15 g/m²の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【 0 1 3 7 】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を 3 0 質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。溶媒の水含有率は 5 0 質量%以上がより好ましく、さらに好ましくは 7 0 質量%以上が良い。

【 0 1 3 8 】

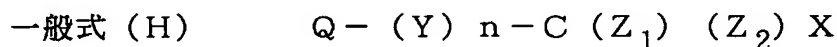
好ましい溶媒組成の具体例を挙げると、水 1 0 0 の他、水／メチルアルコール＝9 0／1 0、水／メチルアルコール＝7 0／3 0、水／メチルアルコール／ジメチルホルムアミド＝8 0／1 5／5、水／メチルアルコール／エチルセロソルブ＝8 5／1 0／5、水／メチルアルコール／イソプロピルアルコール＝8 5／1 0／5 などがある（数値は質量%）。

【 0 1 3 9 】

1 - 1 - 7. かぶり防止剤

本発明はかぶり防止剤として下記一般式（H）で表される化合物を含有するのが好ましい。

【 0 1 4 0 】



【 0 1 4 1 】

一般式（H）において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z₁およびZ₂はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

【 0 1 4 2 】

Qは好ましくはハメットの置換基定数σ_pが正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。

【 0 1 4 3 】

このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（σ_p値

: 0.06)、塩素原子 (σ_p 値: 0.23)、臭素原子 (σ_p 値: 0.23)、ヨウ素原子 (σ_p 値: 0.18)、トリハロメチル基 (トリブロモメチル (σ_p 値: 0.29)、トリクロロメチル (σ_p 値: 0.33)、トリフルオロメチル (σ_p 値: 0.54))、シアノ基 (σ_p 値: 0.66)、ニトロ基 (σ_p 値: 0.78)、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基 (例えば、メタンスルホニル (σ_p 値: 0.72))、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基 (例えば、アセチル (σ_p 値: 0.50)、ベンゾイル (σ_p 値: 0.43))、アルキニル基 (例えば、 $C\equiv CH$ (σ_p 値: 0.23))、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル (σ_p 値: 0.45)、フェノキシカルボニル (σ_p 値: 0.44))、カルバモイル基 (σ_p 値: 0.36)、スルファモイル基 (σ_p 値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。

σ_p 値としては好ましくは 0.2~2.0 の範囲で、より好ましくは 0.4 から 1.0 の範囲である。

【0144】

電子求引性基として好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基、カルボキシル基、アルキルまたはアリアルカルボニル基、およびアリアルスルホニル基であり、特に好ましくはカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、カルバモイル基が最も好ましい。

【0145】

X は、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0146】

Y は好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ま

しくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。
n は、0 または 1 を表し、好ましくは 1 である。

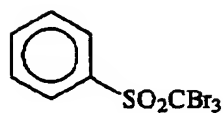
【 0 1 4 7 】

以下に本発明の一般式 (H) の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

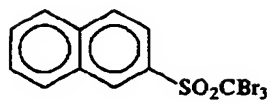
【 0 1 4 8 】

【化 9】

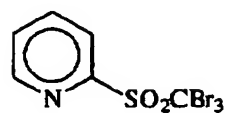
(H - 1)



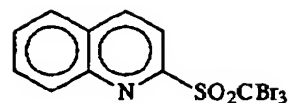
(H - 2)



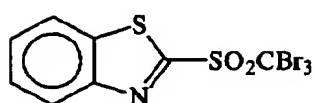
(H - 3)



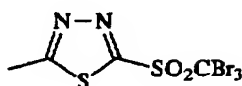
(H - 4)



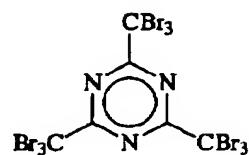
(H - 5)



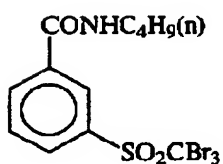
(H - 6)



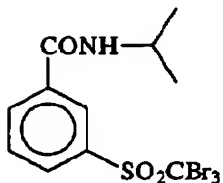
(H - 7)



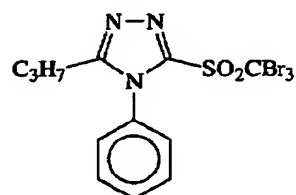
(H - 8)



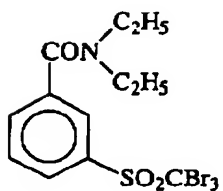
(H - 9)



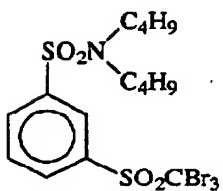
(H - 10)



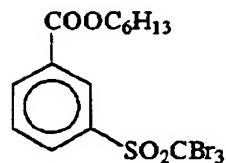
(H - 11)



(H - 12)



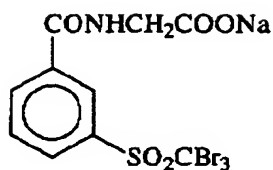
(H - 13)



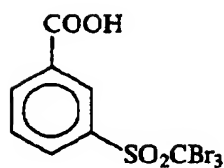
【 0 1 4 9 】

【化10】

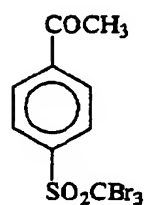
(H-14)



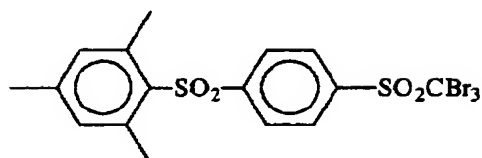
(H-15)



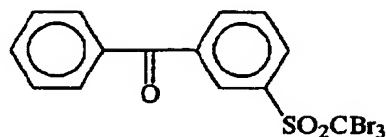
(H-16)



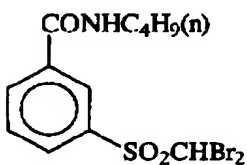
(H-17)



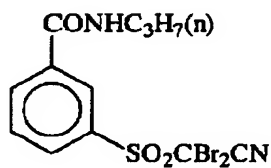
(H-18)



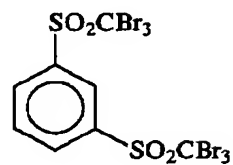
(H-19)



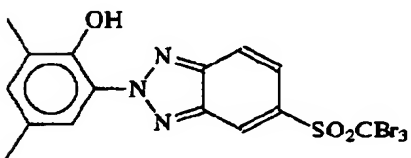
(H-20)



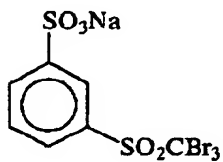
(H-21)



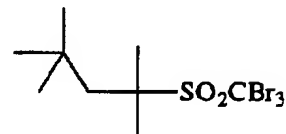
(H-22)



(H-23)



(H-24)



【0150】

本発明の一般式(H)で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩1モル当たり、 10^{-4} ~0.8モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは 10^{-3} ~0.1モルの範囲で、さらに好ましくは 5×10^{-3} ~0.05モルの範囲

で使用することが好ましい。

特に、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀を用いた場合、十分なかぶり防止効果を得るためにはこの一般式（H）の化合物の添加量は重要であり、 $5 \times 10^{-3} \sim 0.03$ モルの範囲で使用することが最も好ましい。

【 0 1 5 1 】

本発明において、一般式（H）で表される化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられる。

【 0 1 5 2 】

一般式（H）で表される化合物の融点は 200°C 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 170°C 以下がよい。

【 0 1 5 3 】

本発明に用いられるその他の有機ポリハロゲン化物として、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号の式（P）で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式（II）で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平11-205330号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【 0 1 5 4 】

1-1-8. その他のかぶり防止剤

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀（II）塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式（S）で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式（III）で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【 0 1 5 5 】

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 5 6 】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアソリウム塩を含有しても良い。アソリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式（XI）で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式（II）で表される化合物が挙げられる。アソリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

【 0 1 5 7 】

アソリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アソリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

【 0 1 5 8 】

本発明においてアソリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【 0 1 5 9 】

1-1-9. その他の添加剤

1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式（I）で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36～56行、特願平11-273670号等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【 0 1 6 0 】

2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平 1 0 - 6 2 8 9 9 号の段落番号 0 0 5 4 ~ 0 0 5 5、欧州特許 0 8 0 3 7 6 4 A 1 号の p. 2 1, 2 3 行 ~ 4 8 行、特開 2 0 0 0 - 3 5 6 3 1 7 号や特願 2 0 0 0 - 1 8 7 2 9 8 号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば 4 - (1 - ナフチル) フタラジノン、6 - クロロフタラジノン、5, 7 - ジメトキシフタラジノンおよび 2, 3 - ジヒドロ - 1, 4 - フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4 - メチルフタル酸、4 - ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）の組み合わせ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば 4 - (1 - ナフチル) フタラジン、6 - イソプロピルフタラジン、6 - t - ブチルフタラジン、6 - クロロフタラジン、5, 7 - ジメトキシフタラジン、および 2, 3 - ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

【 0 1 6 1 】

好ましいフタラジン類の添加量としては、有機銀塩 1 モル当たり 0. 0 1 モル ~ 0. 3 モルであり、さらに好ましくは 0. 0 2 ~ 0. 2 モル、特に好ましくは 0. 0 2 ~ 0. 1 モルである。この添加量は、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀乳剤で課題である現像促進にとって重要な要因であり、適正な添加量の選択によって十分な現像性と低いかぶりの両立が可能となる。

【 0 1 6 2 】

3) 可塑剤、潤滑剤

本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平 11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061~0064や特願平11-106881号段落番号0049~0062記載されている。

【 0 1 6 3 】

4) 染料、顔料

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエ

ーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについてはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【 0 1 6 4 】

5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、同号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

【 0 1 6 5 】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有させることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料1 m²あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～

500 mg/m²が好ましく、0.5～100 mg/m²がより好ましい。

【0166】

1-1-10. 塗布液の調製および塗布

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。

【0167】

1-2. その他の層、および構成成分

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から (a) 画像形成層の上 (支持体よりも遠い側) に設けられる表面保護層、(b) 複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、(c) 画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、(d) 画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

【0168】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、(a) または (b) の層として設けられる。アンチハレーション層は、(c) または (d) の層として感光材料に設けられる。

【0169】

1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特願2000-171936号に記載されている。

【0170】

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール (PVA) を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン (例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン (例えば新田ゼラチン801) など使用することができる。

【 0 1 7 1 】

P V A としては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のP V A - 1 0 5、部分けん化物のP V A - 2 0 5、P V A - 3 3 5、変性ポリビニルアルコールのM P - 2 0 3（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。

【 0 1 7 2 】

保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体 1 m^2 当たり）としては $0.3 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【 0 1 7 3 】

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体 1 m^2 当たり）としては $0.3 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【 0 1 7 4 】

2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して露光光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

【 0 1 7 5 】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

【 0 1 7 6 】

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好まし

い。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【 0 1 7 7 】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m²程度である。

【 0 1 7 8 】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【 0 1 7 9 】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【 0 1 8 0 】

3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

【 0 1 8 1 】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450 nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。このような着色剤は、通常、0.1 mg/m²～1 g/m²の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【 0 1 8 2 】

4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。

マット剤は感光材料 1 m^2 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ である。

【0183】

また、乳剤面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（J I S）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0184】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【0185】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0186】

5) ポリマーラテックス

本発明の表面保護層やバック層にポリマーラテックスを添加することができる。

このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーの

ラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量％）／ブタジエン（47.5質量％）／イタコン酸（5質量％）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量％）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量％）／スチレン（8.6質量％）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量％）／アクリル酸（2.0質量％）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量％）／スチレン（9.0質量％）／ブチルアクリレート（20.0質量％）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量％）／アクリル酸（2.0質量％）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。

【0187】

ポリマーラテックスは、表面保護層、あるいはバック層の全バインダー（水溶性ポリマーおよびラテックスポリマーを含む）の10質量％～90質量％用いるのが好ましく、特に20質量％～80質量％が好ましい。

【0188】

6) 膜面pH

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが7.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは6.6以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。最も好ましいpH範囲は4～6.2の範囲である。

【0189】

膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0190】

7) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としてはT.H.James著”THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊) 77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-5-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0191】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0192】

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F. Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳”液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0193】

8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132に記載されている。

本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願2000-206560号記載のフッ素系界面活性剤の使用が特に好ましい。

【0194】

9) 帯電防止剤

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【 0 1 9 5 】

1 0) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【 0 1 9 6 】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。

具体的な支持体の例は、特開平11-65021同号段落番号0134に記載されている。

【 0 1 9 7 】

支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のストレッチタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

【 0 1 9 8 】

1 1) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平11-65021号段落番号0133の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【 0 1 9 9 】

1 2) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著”LIQUID FILM COATING” (CHAPMAN & HALL社刊、1997年) 399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。

【 0 2 0 0 】

スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【 0 2 0 1 】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。

本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度は $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $20,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

また、剪断速度 1000 S^{-1} においては $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

【 0 2 0 2 】

本発明の熱現像感光材料は、塗布、乾燥直後に加熱処理をすることが好ましい。特に水性ラテックスをバインダーに用いた熱現像感光材料の場合、この加熱処理によって塗布膜の皮膜強度が改良され、その後の熱現像感光材料の種々の取扱いに対して寛容になり好ましい。加熱処理の温度は塗布膜の実効膜面温度で、60

℃～100℃の範囲が好ましく、加熱時間は、1秒～60秒の範囲が好ましい。より好ましい範囲は、70℃～90℃、2秒～10秒の範囲である。本発明の好ましい加熱処理の方法は、特開2002-107872号に記載されている。

【 0 2 0 3 】

1 3) 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、25℃で $50\text{ ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0\text{ ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。水分透過率は、 $10\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、例えば特開平8-254793号、特開2000-206653号に記載されているものを利用することができる。

【 0 2 0 4 】

1 4) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、

同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【 0 2 0 5 】

1 5) カラー画像形成

多色カラー熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

多色カラー熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【 0 2 0 6 】

2. 画像形成方法

2-1. 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標の感度を達成することができる。

【 0 2 0 7 】

特に最高濃度 (D_{max}) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は $0.1 \text{ W/mm}^2 \sim 100 \text{ W/mm}^2$ である。より好ましくは $0.5 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ であり、最も好ましくは $1 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ である。

【 0 2 0 8 】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー (Ar^+ , He-Ne , He-Cd)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸収ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光の He-Ne レーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光の Ar^+ , He-Ne , He-Cd レーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Harmonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。レーザー光のピーク波長は、青色の300nm～500nm、好ましくは400nm～500nm、赤～近赤外の600nm～900nm、好ましくは620nm～850nmである。

【0209】

レーザー光は、高周波重畳などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【0210】

2-2. 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。

現像時間としては1～60秒が好ましく、5～30秒がさらに好ましく、5～20秒が特に好ましい。

【0211】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プ

プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。

【0212】

このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0213】

2-3. システム

露光部および熱現像部を備えた医療用レーザーイメージャーとして富士メディカルドライイメージャーFM-DPLを挙げることができる。該システムは、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術を利用することができる。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカル（株）が提案した「AD network」の中のレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0214】

3. 本発明の用途

本発明の高ヨウ化銀写真乳剤を用いた熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0215】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0216】

実施例1.

1. PET支持体の作成、および下塗り

1-1. 製膜

【0217】

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 $IV = 0.66$ (フェノール/テトラクロルエタン = 6/4 (重量比) 中 25°C で測定) の PET を得た。これをペレット化した後 130°C で 4 時間乾燥した。その後 T 型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が $175\ \mu\text{m}$ になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0218】

これを、周速の異なるロールを用い 3.3 倍に縦延伸、ついでテンターで 4.5 倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 110°C 、 130°C であった。この後、 240°C で 20 秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に 4% 緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\ \text{kg}/\text{cm}^2$ で巻き取り、厚み $175\ \mu\text{m}$ のロールを得た。

【0219】

1-2. 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6 KVA モデルを用い、支持体の両面を室温下において $20\ \text{m}/\text{分}$ で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\ \text{kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は $9.6\ \text{kHz}$ 、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは $1.6\ \text{mm}$ であった。

【0220】

1-3. 下塗り

1) 下塗層塗布液の作成

処方① (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製 ペスレジン A-520 (30 質量% 溶液)	59 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数 = 8.5) 10 質量% 溶液	5.4 g
綜研化学(株)製 MP-1000 (ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$)	0.91 g

蒸留水	935ml
-----	-------

【 0 2 2 1 】

処方②（バック面第1層用）

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス	158 g
（固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32）	
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩	
（8質量%水溶液）	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【 0 2 2 2 】

処方③（バック面側第2層用）

SnO ₂ /Sb ₂ O ₃ (9/1質量比、平均粒径0.038 μm、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル（ICI社製）	1ml
蒸留水	805ml

【 0 2 2 3 】

2)下塗り

上記厚さ175 μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面（感光性層面）に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6 ml/m²（片面当たり）になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7 ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7 ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【 0 2 2 4 】

2. バック層

2-1. バック層塗布液の調製

1) 塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) の調製

塩基プレカーサー化合物-1 を 6 4 g、デモールN (商品名、花王(株)) 1 0 g、ジフェニルスルホン 2 8 g、および蒸留水 2 2 0 m l を加えて混合し、混合液を 1 / 4 G サンドグラインダーミル (アイメックス (株) 製) にてビーズ分散し、平均粒子径 0 . 2 μ m の塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散物 (a) を得た。

【 0 2 2 5 】

2) 染料固体微粒子分散液 (a) の調製

シアニン染料化合物-1 を 9 . 6 g、p-ドデシルスルホン酸ナトリウム 5 . 8 g、および蒸留水 3 0 5 m l を混合して、混合液を 1 / 4 G サンドグラインダーミル (アイメックス (株) 製) にてビーズ分散し、平均粒子径 0 . 2 μ m の占領固体微粒子分散物 (a) を得た。

【 0 2 2 6 】

3) ハレーション防止層塗布液の調製

ゼラチン 1 7 g、ポリアクリルアミド 9 . 6 g、上記の塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) 7 0 g、上記の染料固体微粒子分散液 (a) を 5 6 g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ 8 μ m、粒径標準偏差 0 . 4) 1 . 5 g、ベンゾイソチアゾリノン 0 . 0 3 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム 2 . 2 g、青色染料化合物-1 を 0 . 2 g、黄色染料化合物-1 を 3 . 9 g、および水 8 4 4 m l を混合して、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【 0 2 2 7 】

4) バック面保護層塗布液の調製

容器を 4 0 $^{\circ}$ C に保温し、ゼラチン 5 0 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム 0 . 2 g、N、N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) 2 . 4 g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム 1 g、ベンゾイソチ

アゾリノン 3 0 m g、フッ素系界面活性剤 (F-1) 3 7 m g、フッ素系界面活性剤 (F-2) 0. 1 5 g、フッ素系界面活性剤 (F-3) 6 4 m g、フッ素系界面活性剤 (F-4) 3 2 m g、アクリル酸／エチルアクリレート共重合体 (共重合重量比 5／9 5) 8. 8 g、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) 0. 6 g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして 1. 8 g、水を 9 5 0 m l 混合してバック面保護層塗布液とした。

【 0 2 2 8 】

2-2. バック層の塗布

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の塗布量が $0. 0 4 \text{ g/m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が $1. 7 \text{ g/m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

【 0 2 2 9 】

3. 画像形成層、中間層、および表面保護層

3-1. 塗布用材料の準備

1) ハロゲン化銀乳剤

【 0 2 3 0 】

(比較のハロゲン化銀乳剤 A の調製)

蒸留水 1 4 2 0 m l に 1 質量% ヨウ化カリウム溶液 4. 3 m l を加え、さら 0. 5 m o l / L 濃度の硫酸を 3. 5 m l、フタル化ゼラチン 3 6. 7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、3 5℃ に液温を保ち、硝酸銀 2 2. 2 2 g に蒸留水を 1 9 5. 6 m l に希釈した溶液 A と ヨウ化カリウム 2 1. 8 g を蒸留水にて容量 2 1 9 m l に希釈した溶液 B を一定流量で 9 分間かけて全量添加した。その後、3. 5 質量% の過酸化水素水溶液を 1 0 m l 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 1 0 質量% 水溶液を 1 0. 8 m l 添加した。さらに、硝酸銀 5 1. 8 6 g に蒸留水を加えて 3 1 7. 5 m l に希釈した溶液 C と ヨウ化カリウム 6 0 g を蒸留水にて容量 6 0 0 m l に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 1 2 0 分間かけて全量添加し、溶液 D は p A g を 8. 1 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。

【 0 2 3 1 】

銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウムを溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。0.5 mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg 8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.037 μ m、球相当径の変動係数17%の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。

【 0 2 3 2 】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、そのあとpAg 5.5に調製したあと5分後にテルル増感剤（ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド）を 5.1×10^{-4} モル/モル銀を加えて84分間熟成した。乳剤のpAgを7.5に調製したあと、N,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 4.8×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 5.4×10^{-3} モル添加して、比較のハロゲン化銀乳剤Aを作成した。

【 0 2 3 3 】

（比較のハロゲン化銀乳剤Bの調製）

比較のハロゲン化銀乳剤Aの調製において、六塩化イリジウム (III) 酸カリウムの代わりに六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-3} モル全量添加して、その他は同様にして比較のハロゲン化銀乳剤Bを調製した。

【 0 2 3 4 】

(比較のハロゲン化銀乳剤Cの調製)

比較のハロゲン化銀乳剤Aの調製において、六塩化イリジウム(III)酸カリウムを除いて、その他は同様にして比較のハロゲン化銀乳剤Cを調製した。

【 0 2 3 5 】

(本発明のハロゲン化銀乳剤-1~7の調製)

乳剤-1 : Ir / Fe (Ir : 均一、Fe : 均一)

比較のハロゲン化銀乳剤Aの調製において、銀1モル当たり 5×10^{-4} モルおよび 5×10^{-3} モルそれぞれ均一ドープになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウムおよび六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を溶液Cおよび溶液Dを添加して、その他は同様にして本発明のハロゲン化銀乳剤1を調製した。

乳剤-2 : Ir / Fe (Ir : コア、Fe : シェル)

本発明のハロゲン化銀乳剤1の調製において、コア部ドープになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム水溶液を溶液Cおよび溶液Dの代わりに溶液Cのみに添加して、シェル部ドープになるよう六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を溶液Cおよび溶液Dの代わりに溶液Dのみに添加して、その他は同様にして本発明のハロゲン化銀乳剤2を調製した。

乳剤-3 : Ir / Fe (Ir : コア、Fe : 表面)

本発明のハロゲン化銀乳剤1の調製において、六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を溶液Cおよび溶液Dの代わりに粒子形成後に、粒子形成反応容器に直接添加して、その他は同様にして本発明のハロゲン化銀乳剤3を調製した。

乳剤-4 : Ru / Fe (Ru : コア、Fe : 表面)

本発明のハロゲン化銀乳剤3の調製において、六塩化イリジウム(III)酸カリウム溶液の代わりに、ヘキサクロロルテニウム(II)酸カリウム水溶液を銀1モル当たり 5×10^{-4} モルとなるように添加して、その他は同様にして本発明のハロゲン化銀乳剤4を調製した。

乳剤-5 : Cu / Fe (Cu : コア、Fe : 表面)

本発明のハロゲン化銀乳剤3の調製において、六塩化イリジウム(III)酸カリウム溶液の代わりに、硝酸銅(III)水溶液を銀1モル当たり 5×10^{-4} モルとなるように添加して、その他は同様にして本発明のハロゲン化銀乳剤5を調製した。

乳剤－6：Fe/Pt（Fe：コア、Pt：表面）

本発明のハロゲン化銀乳剤5の調製において、硝酸銅（II）水溶液の代わりに、六シアン化鉄（II）カリウム水溶液を銀1モル当たり 5×10^{-3} モルとなるように添加して、六シアン化鉄（II）カリウム水溶液の代わりに、テトラクロロ白金（II）酸カリウム水溶液を銀1モル当たり 5×10^{-3} モルとなるように添加して、その他は同様にして本発明のハロゲン化銀乳剤6を調製した。

乳剤－7：Os/Fe（Os：コア、Fe：表面）

本発明のハロゲン化銀乳剤4の調製において、ヘキサヨードルテニウム（II）酸カリウム塩水溶液の代わりに、ヘキサクロロオスミウム（III）酸カリウム水溶液を銀1モル当たり 5×10^{-4} モルとなるように添加して、その他は同様にして本発明のハロゲン化銀乳剤4を調製した。

【0236】

（塗布液添加用乳剤1a～1c、1～7の調製）

上記ハロゲン化銀乳剤を小分けして溶解し、それぞれに1-（3-メチルウレイド）フェニル-5-メルカプトテトラゾールを銀1モル当たり 5×10^{-3} モル添加し、その後、塗布液添加用乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水した。

【0237】

2）脂肪酸銀分散物の調製

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）87.6Kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、tert-ブタノール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。

このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【 0 2 3 8 】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu S/cm$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【 0 2 3 9 】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14 \mu m$ 、 $b=0.4 \mu m$ 、 $c=0.6 \mu m$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52 \mu m$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。（a,b,cは本文の規定）

【 0 2 4 0 】

乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217、クラレ（株））19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【 0 2 4 1 】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1260 kg/cm^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設

定した。

【 0 2 4 2 】

3) 還元剤分散物 (a) の調製

還元剤錯体-1を10kg、トリフェニルホスフィンオキシド0.12kgおよび変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の10質量%水溶液16kgに、水7.2kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて4時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤錯体の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤分散物(a)を得た。こうして得た分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径 $0.46\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.6\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 4 3 】

4) ポリハロゲン化合物の調製

(有機ポリハロゲン化合物分散物(a)の調製)

有機ポリハロゲン化合物-1を10kgと変性ポリビニルアルコールMP203の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミルUVM-2にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物(a)を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 4 4 】

(有機ポリハロゲン化合物分散物(b)の調製)

有機ポリハロゲン化合物-2を10kgと変性ポリビニルアルコールMP203の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水8kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミルUVM-2にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物-3分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.36 μ m、最大粒子径1.5 μ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 4 5 】

6) フタラジン化合物-1 溶液の調製

8kgの変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgとフタラジン化合物-1 (6-イソプロピルフタラジン) の70質量%水溶液14.28kgを添加し、フタラジン化合物-1 の5質量%溶液を調製した。

【 0 2 4 6 】

7) メルカプト化合物-1 水溶液の調製

7gのメルカプト化合物-1 を水993gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

【 0 2 4 7 】

8) 顔料-1 分散物の調製

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散した後、ベッセルより取出し、水で希釈して顔料濃度5質量%の顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μ mであった。

【 0 2 4 8 】

9) SBRラテックス液の調製

Tg = 23℃のSBRラテックスは以下により調整した。

重合開始剤として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン界面活性剤を使用し、スチレン70.5質量部、ブタジエン26.5質量部およびアクリル酸3質量部を乳化重合させた後、80℃で8時間エージングを行った。その後40℃まで冷却し、アンモニア水によりpH7.0とし、さらに三洋化成(株)製サンデットBLを0.22%になるように添加した。次に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加しpH8.3とし、さらにアンモニア水によりpH8.4になるように調整した。このとき使用したNa⁺イオンとNH₄⁺イオンのモル比は1:2.3であった。さらに、この液1kg対してベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩7%水溶液を0.15ml添加しSBRラテックス液を調製した。

【0249】

(SBRラテックス: -St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス)

Tg = 23℃平均粒径0.1μm、濃度43質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(43質量%)を25℃にて測定)、pH8.4。

Tgの異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調整した。

【0250】

3-2. 塗布液の調製

1) 画像形成層の塗布液の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水104ml、顔料-1分散物30g、有機ポリハロゲン化合物分散物(a)6.3g、有機ポリハロゲン化合物分散物(b)20.7g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg:23℃)液1082g、還元剤分散物(a)258g、メルカプト化合物-1溶液9gを順次添加し、塗布直前に各塗布液添加用乳剤1a~1c、1~7を有機酸銀に対する量が銀のモル比で6.6%になるように添加し、よく混合した画像形成層塗布液1a~1c、1~7を調製し、そのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0251】

2) 中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、顔料-1分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOTの5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、 $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で65[mPa・s]であった。

【0252】

3) 表面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOTの5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを $18.6\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で20[mPa・s]であった。

【0253】

4) 表面保護層第2層塗布液の調製

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤(F-1)の5質量%溶液を3.2ml、フッ素系界面活性剤(F-2)の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOTの5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平

均粒径 $0.7\mu\text{m}$) 4g 、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径 $4.5\mu\text{m}$) 21g 、4-メチルフタル酸 1.6g 、フタル酸 4.8g 、 0.5mol/L 濃度の硫酸 44ml 、ベンゾイソチアゾリノン 10mg に総量 650g となるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと 0.67 質量%のフタル酸を含有する水溶液 445ml を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層第2層塗布液とし、 8.3ml/m^2 になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計 40°C (No.1ローター, 60rpm) で $19 [\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

【 0 2 5 4 】

3-3. 熱現像感光材料 1 a ~ 1 c、1 ~ 7 の作成

【 0 2 5 5 】

バック面と反対の面に、順に、画像形成層、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、画像形成層と中間層の塗布液は 35°C に、表面保護層第1層は 36°C に、表面保護層第2層は 37°C に温度調整した。

画像形成層の各化合物の塗布量 (g/m^2) は以下の通りである。

【 0 2 5 6 】

ベヘン酸銀	6. 1 9
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0. 0 3 6
ポリハロゲン化合物- 1	0. 0 4
ポリハロゲン化合物- 2	0. 1 2
フタラジン化合物- 1	0. 2 1
S B Rラテックス	1 1. 1
還元剤錯体- 1	1. 5 4
メルカプト化合物- 1	0. 0 0 2
ハロゲン化銀 (A gとして)	0. 1 0
タイプ1 ~ 4 の化合物 (表1に示す)	

ハロゲン化銀 1 モル当たり 1×10^{-3} モル

【 0 2 5 7 】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥させた。このようにして塗布試料 2 1 から 2 7 を得た。

乾燥後、25℃で湿度40～60%RHで調湿した後、膜面を70～90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【 0 2 5 8 】

作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で画像形成層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、画像形成層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

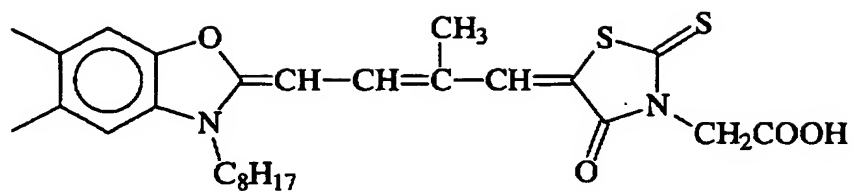
【 0 2 5 9 】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

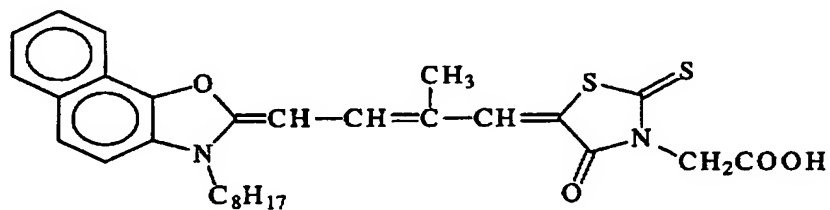
【 0 2 6 0 】

【化 1 1】

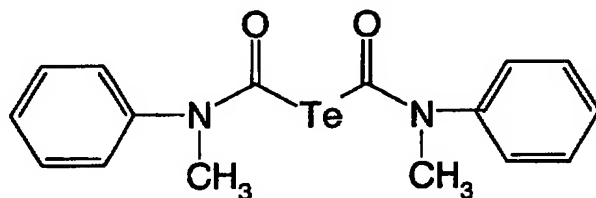
分光増感色素 A



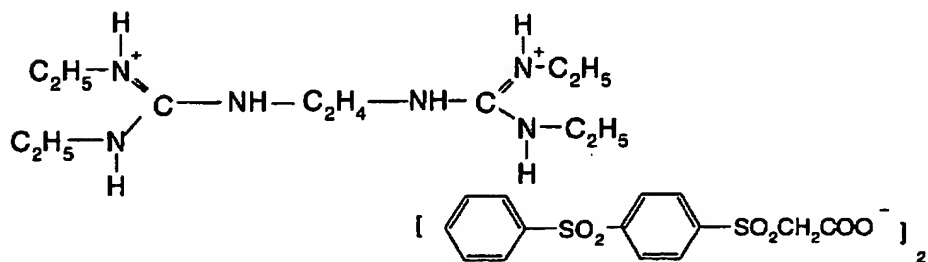
分光増感色素 B



テルル増感剤 C



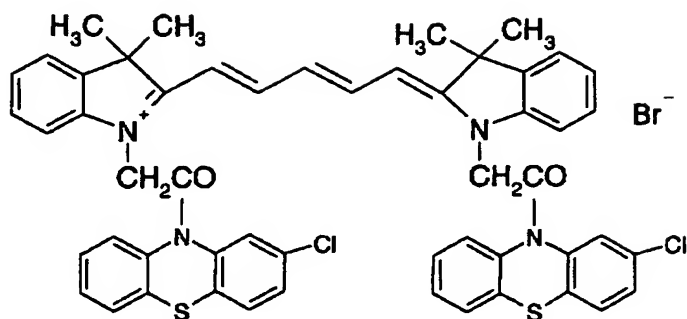
塩基プレカーサー化合物 - 1



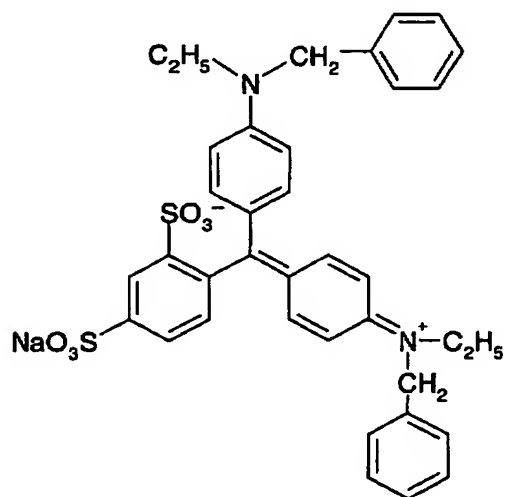
【 0 2 6 1 】

【化 1 2】

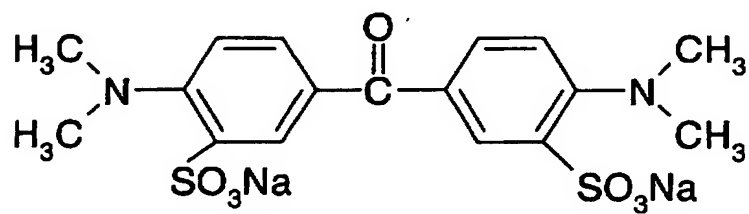
シアニン染料化合物 - 1



青色染料化合物 - 1



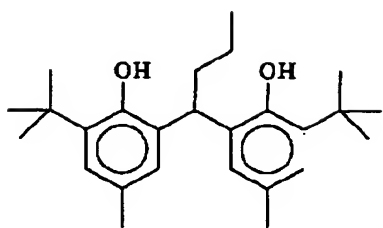
黄色染料化合物 - 1



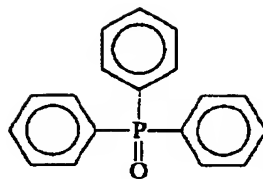
【 0 2 6 2 】

【化 1 3】

(還元剤錯体 - 1)

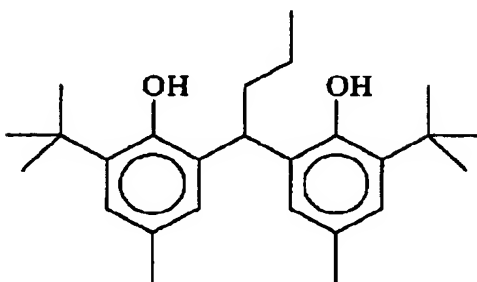


と

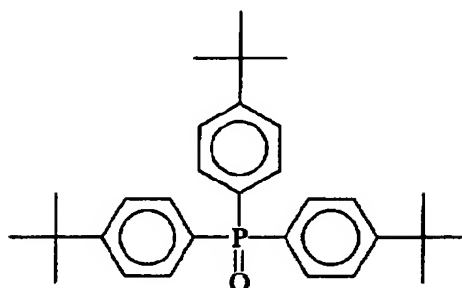


の 1 : 1 錯体

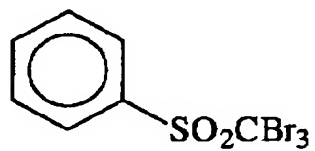
(還元剤 - 2)



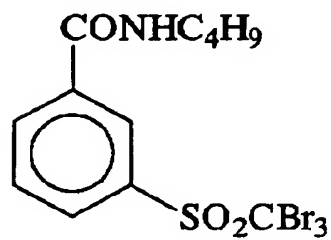
(水素結合性化合物 - 1)



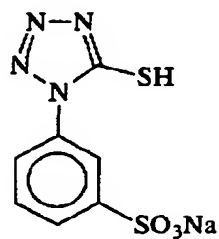
(ポリハロゲン化合物 - 1)



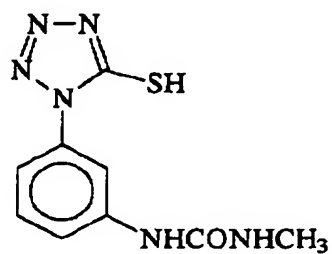
(ポリハロゲン化合物 - 2)



(メルカプト化合物 - 1)



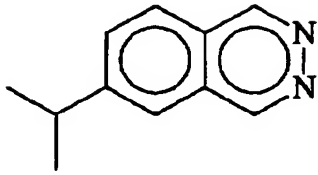
(メルカプト化合物 - 2)



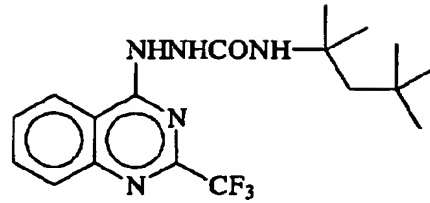
【 0 2 6 3】

【化 1 4】

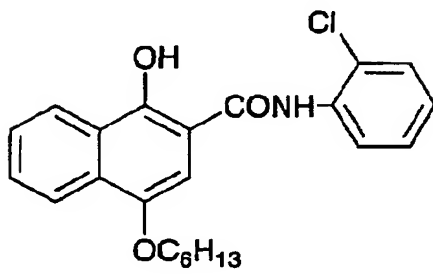
(フタラジン化合物-1)



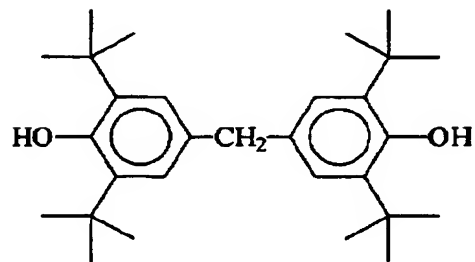
(現像促進剤-1)



(現像促進剤-2)



(色調調整剤-1)



【 0 2 6 4】

【化 1 5】

(F - 1)



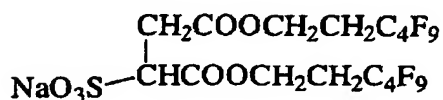
$n = 5 \sim 11$ の混合物

(F - 2)

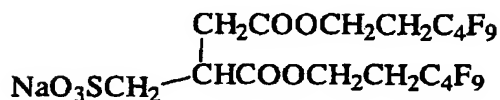


$n = 5 \sim 11$ 、 $m = 5 \sim 15$ の混合物

(F - 3)



(F - 4)



【 0 2 6 5 】

4. 写真性能の評価

(準備)

得られた試料は半切サイズに切断し、 25°C 50%の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した。

(包装材料)

PET $10\mu\text{m}$ / PE $12\mu\text{m}$ / アルミ箔 $9\mu\text{m}$ / Ny $15\mu\text{m}$ / カーボン 3%を含むポリエチレン $50\mu\text{m}$ 、酸素透過率： $0.02\text{ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 、水分透過率： $0.10\text{g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot 25^\circ\text{C}\cdot\text{day}$ 。

【 0 2 6 6 】

上記の熱現像感光材料を以下のように評価を行った。

(感光材料の露光)

感光材料は以下の様にして露光処理を行った。

富士メディカルドライレーザーイメージャー FM-DPL を改造して露光・現像処理を行った。露光は FM-DPL 搭載の最大 60mW (IIIB) 出力の 660nm

m半導体レーザーを $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ に絞って感材を照射した。レーザーの露光量を段階的に変化させて露光を行った。現像は、FM-DPLの熱現像部を用いて、 $112^{\circ}\text{C}-119^{\circ}\text{C}-121^{\circ}\text{C}-121^{\circ}\text{C}$ に設定した4枚のパネルヒーターで、合計24秒であった。

【0267】

(試料の評価) 得られた画像をMacbeth濃度計で濃度測定し露光量の対数に対する濃度の特性曲線を作成した。

感度：カブリ+1.0の黒化濃度を与える露光量の逆数で感度を表し、試料No.1の感度を100としてそれに対する相対値で示した。値が大きいほど感度が高いことを示す。

Dmin：非画像部の濃度をマクベス濃度計により測定した。

画像保存性：熱現像した試料を半切サイズに切断し、 30°C 70%RHの環境下で、照度 1000Lux の蛍光灯下で24時間保存した後、Dmin部のかぶり濃度の増加を評価した。

【0268】

得られた結果は表1に示す。この結果が示すように、本発明の熱現像感光材料は、2種以上の金属ドーブによって、高い感度が得られ、かつ、Dminは低いレベルを維持し、熱現像後のプリントアウト性能もヨウ化銀乳剤を用いた特徴である良好なレベルを維持していた。

【0269】

【表 1】

試料 No.	Dmin	感度	プリントアウト 性能 ($\square D_{\min}$)	備考
1a	0.17	95	0.12	比較例
1b	0.17	98	0.11	比較例
1c	0.19	100	0.14	比較例
1	0.17	105	0.09	本発明
2	0.16	106	0.08	本発明
3	0.16	108	0.07	本発明
4	0.17	107	0.07	本発明
5	0.16	108	0.06	本発明
6	0.16	108	0.07	本発明
7	0.17	107	0.07	本発明

【0270】

実施例 2

実施例 1 のハロゲン化銀乳剤と同様にして、但し増感色素 A と B を添加しないでヨウ化銀乳剤を調製し、その他は実施例 1 と同様にして塗布試料 2 a, 2 b, 2 1 から 2 7 を得た。そのあと 4 0 5 n m の青色レーザー光を用いる以外は実施例 1 と同様に処理を行い、表 2 の結果を得た。なお、相対感度は試料 2 1 を 1 0 0 として相対比で示した。

【0271】

【表 2】

試料 No.	Dmin	感度	プリントアウト 性能 ($\square D_{\min}$)	備考
2a	0.15	102	0.11	比較例
2b	0.15	103	0.10	比較例
2c	0.16	100	0.13	比較例
21	0.14	107	0.08	本発明
22	0.14	108	0.07	本発明
23	0.13	108	0.07	本発明
24	0.14	108	0.07	本発明
25	0.14	109	0.06	本発明
26	0.14	108	0.07	本発明
27	0.14	109	0.07	本発明

【0272】

表 2 から明らかなように、本発明の熱現像感光材料は、2 種以上の金属ドーブによって、高い感度を得られ、かつ、Dminは低いレベルを維持し、熱現像後のプリントアウト性能もヨウ化銀乳剤を用いた特徴である良好なレベルを維持していた。

【0 2 7 3】

実施例 3

実施例 1 において、感光性ハロゲン化銀乳剤のドーブ金属の種類を表 3 に示すように変更して、乳剤を調製した。第一の金属は、銀1モル当たり 5×10^{-4} モル添加し、第二の金属は、銀1モル当たり 3×10^{-3} モル添加した。

【0 2 7 4】

実施例1と同様に評価した結果を表 3 に示した。感度は、それぞれ第一の金属を単独使用した場合を100として相対感度で表し、2つの金属ドーブの併用効果が明確にわかるように示した。実施例1と同様に、本発明の熱現像感光材料は、2種の金属ドーブによって、高い感度を得られ、かつ、Dminは低いレベルを維持し、熱現像後のプリントアウト性能もヨウ化銀乳剤を用いた特徴である良好なレベルを維持していた。

【0 2 7 5】

【表 3】

試料 No	第一の金属	第二の金属	Dmin	感度	プリントアウト性能 ($\Delta Dmin$)	備考
3a	I r	-	0.17	100	0.11	比較例
3b	-	F e	0.17	103	0.10	比較例
3	I r	F e	0.16	107	0.07	本発明
5a	C u	-	0.17	101	0.10	比較例
5b	-	F e	0.17	102	0.10	比較例
5	C u	F e	0.16	105	0.07	本発明
6a	F e	-	0.17	101	0.10	比較例
6b	-	P t	0.17	102	0.10	比較例
6	F e	P t	0.16	106	0.08	本発明
7a	O s	-	0.17	100	0.10	比較例
7b	-	F e	0.17	103	0.10	比較例
7	O s	F e	0.16	106	0.07	本発明

【0 2 7 6】

【発明の効果】

本発明により、熱現像処理後の画像のプリントアウト性能に優れ、かつ高感度で低いDminの熱現像感光材料が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】本発明の課題は、高感度でかつ処理後の光画像保存性に優れた熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】支持体の一方面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀が 1) ヨウ化銀含有率が 40 モル%以上 100 モル%以下であり、2) 下記の第一の金属群より選ばれる少なくとも 1 種の金属と下記の第二の金属群より選ばれる少なくとも 1 種の金属との 2 種以上を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

(第一の金属群)

イリジウム、ルテニウム、鉄、オスミウム、銅

(第二の金属群)

ルテニウム、鉄、オスミウム、レニウム、金、白金、銅、インジウム、ガリウム、鉛、タリウム、クロム、パラジウム、ニッケル、亜鉛

但し、第一の金属群より選ばれる金属と第二の金属群より選ばれる金属が同一であることはない。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 2月20日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-042974

[ST.10/C]:

[JP 2003-042974]

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033692

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04887

【提出日】 平成15年 2月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 岡 裕

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西元 勝一

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-189001

【出願日】 平成14年 6月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

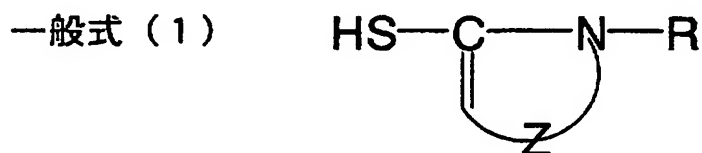
【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上の一方の面上にバインダー、有機銀塩、銀イオン用還元剤、有機ポリハロゲン化合物、および感光性ハロゲン化銀を含む少なくとも 1 層の画像形成層を有し、レーザー光で露光されることを特徴とする熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が 10 モル % 以上 100 モル % 以下であり、かつ、下記一般式 (1) で表される化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化 1】



式中、Z は、窒素原子を少なくとも 2 つ以上含む 5 員環または 6 員の複素芳香族環を形成するための原子群を表す。R は、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、およびアリアル基を表す。

【請求項 2】 前記感光性ハロゲン化銀の粒子サイズが 5nm 以上 100nm 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 前記感光性ハロゲン化銀が、前記の有機銀塩の存在しない状態で粒子形成および化学増感された粒子であることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が 40 モル % 以上 100 モル % 以下であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が 90 モル % 以上 100 モル % 以下であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【 0 0 0 3 】

一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【 0 0 0 4 】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、知られている（例えば、特許文献 1，2、および非特許文献 1 参照。）。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒（例、ハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば 8 0℃以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進され

る。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される（例えば、特許文献 3、4 参照。）。

熱現像感光材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャー FM-DP L が発売された。

【 0 0 0 5 】

有機銀塩を利用した熱画像形成システムの製造においては、溶剤塗布により製造する方法と、主バインダーとしてポリマー微粒子を水分散として含有する塗布液を塗布・乾燥して製造する方法がある。後者の方法は溶剤の回収等の工程が不要なため製造設備が簡単であり、かつ大量生産に有利である。

【 0 0 0 6 】

この様な有機銀塩を利用した画像形成システムは、定着工程がないため現像処理後の画像保存性、特に光が当たったときのプリントアウトの悪化が大きな問題であった。このプリントアウトを改良する手段として有機銀塩をコンバージョンすることによって形成した AgI を利用する方法が特許文献に開示されている（例えば、特許文献 5、6 参照。）。しかしながらここで開示されたような有機銀塩をヨードでコンバージョンする方法では十分な感度を得ることが出来ず現実のシステムを組むことは困難であった。その他 AgI を利用した感材としてはいくつかの特許文献に記載があるが（例えば、特許文献 7 ～ 1 1 参照。）、いずれも十分な感度・かぶりレベルを達成できておらず、レーザー露光感材としての実用に耐えるものではなかった。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

米国特許 3 1 5 2 9 0 4 号公報

【特許文献 2】

米国特許 3 4 5 7 0 7 5 号公報

【特許文献 3】

米国特許 2 9 1 0 3 7 7 号公報

【特許文献 4】

特公昭 4 3 - 4 9 2 4 号公報

【特許文献5】

U米国特許第6143488号公報

【特許文献6】

欧州特許第0922995号公報

【特許文献7】

WO97-48014号公報

【特許文献8】

WO97-48015号公報

【特許文献9】

米国特許第6165705号公報

【特許文献10】

特開平8-197345号公報

【特許文献11】

特許第2785129号公報

【非特許文献1】

D. H. クロスターベール(Klosterboer) 著、「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V.ウォールワース(Walworth)、A.シェップ(Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、高感度で低いDmin、高いDmaxを持ち、かつ処理後の光画像保存性に優れた熱現像感光材料を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

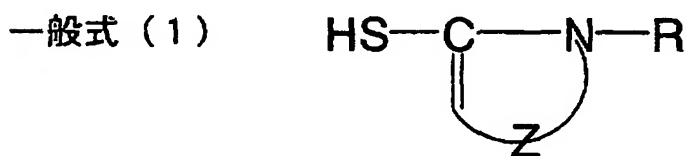
上記課題は、以下の手段により解決される。

- 1) 支持体上の一方向の面上にバインダー、有機銀塩、銀イオン用還元剤、有機

ポリハロゲン化合物、および感光性ハロゲン化銀を含む少なくとも1層の画像形成層を有し、レーザー光で露光されることを特徴とする熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が10モル%以上100モル%以下であり、かつ、下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0010】

【化2】



【0011】

式中、Zは、窒素原子を少なくとも2つ以上含む5員環または6員の複素芳香族環を形成するための原子群を表す。Rは、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、およびアリアル基を表す。

2) 前記感光性ハロゲン化銀の粒子サイズが5nm以上100nm以下であることを特徴とする、1)に記載の熱現像感光材料。

3) 前記感光性ハロゲン化銀が、前記の有機銀塩の存在しない状況で粒子形成および化学増感された粒子であることを特徴とする、1)または2)に記載の熱現像感光材料。

4) 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であることを特徴とする1)～3)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

5) 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が90モル%以上100モル%以下であることを特徴とする1)～4)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

1. 熱現像感光材料

本発明の熱現像感光材料は、支持体の少なくとも一方向上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有している。また、好ましくは画像形成層の上に表面保護層、あるいはその反対面にバック層やバック保護層などを有してもよい。

これらの各層の構成、およびその好ましい成分について詳しく説明する。

【 0 0 1 3 】

1 - 1 . 画像形成層

1 - 1 - 1 . 感光性ハロゲン化銀

1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が 1 0 モル%以上、1 0 0 モル%以下であることが重要である。残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀またはチオシアン酸銀や磷酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

さらに、ヨウ化銀含有率が 4 0 モル%以上 1 0 0 モル%以下であると好ましく 8 0 モル%以上 1 0 0 モル%以下であるとさらに好ましく、特に 8 5 モル%以上 1 0 0 モル%以下、ないし 9 0 モル%以上 1 0 0 モル%以下であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるかぶりの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

【 0 0 1 5 】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは 2 ~ 5 重構造であり、より好ましくは 2 ~ 4 重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【 0 0 1 6 】

2) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、粒子サイズは特に重要である。ハロゲン化銀のサイズが大きいと、必要な最高濃度を達成するために必要なハロゲン化銀の塗布量が増加する。本発明者は、本発明で好ましく用いられるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、その塗布量が多いと現像が著しく抑制され低感化するとともに現像の時間に対する濃度安定性が悪化し好ましくなく、そのため一定以上の粒子サイズでは所定の現像時間で最高濃度が得られないことを見出した。一方、その添加量を制限すればヨウ化銀ながら十分な現像性を有することを発見した。

【 0 0 1 7 】

この様に高ヨウ化銀を用いた場合、十分な最高光学濃度を達成するためには、ハロゲン化銀粒子のサイズは従来の臭化銀や低ヨウド含量のヨウ臭化銀に比べて十分に小さいことが必要である。好ましいハロゲン化銀の粒子サイズは5 nm以上100 nm以下であり、さらに5 nm以上55 nm以下であることが好ましい。特に好ましくは10 nm以上45 nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡により観察した投影面積と同面積の円像に換算したときの直径の平均をいう。

【 0 0 1 8 】

3) 塗布量

この様なハロゲン化銀粒子の塗布量は、後述する非感光性有機銀塩の銀1モルに対して0.5モル%以上15モル%以下、好ましくは0.5モル%以上12モル%以下、10モル%以下であることがさらに好ましい。1モル%以上9モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは1モル%以上7モル%以下である。本発明者の見出したヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀による著しい現像抑制を押さえるためには、この添加量の選択は極めて重要である。

【 0 0 1 9 】

4) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサ

ーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いるのが好ましい。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法、特開平11-352627号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

【 0 0 2 0 】

5) 粒子形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体粒子、八面体粒子、14面体粒子、12面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができる。とくに、12面体粒子、14面体粒子、と平板状粒子が好ましい。本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R.L.JENKINS et al. J of Phot. Sci. Vol.28 (1980)のp 164-Fig1に示されているような接合粒子が挙げられる。同Fig.1に示されているような平板上粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が低い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【 0 0 2 1 】

6) 重金属

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対

し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

【 0 0 2 2 】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【 0 0 2 3 】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【 0 0 2 5 】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

【 0 0 2 6 】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感

工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【 0 0 2 7 】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 9 6 質量%を添加した後から開始してもよく、9 8 質量%添加した後から開始するのがより好ましく、9 9 質量%添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄 (II) の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【 0 0 2 8 】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子 (例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046～0050、特開平11-65021号段落番号0025～0031、特開平11-119374号段落番号0242～0250に記載されている。

【 0 0 2 9 】

7) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【 0 0 3 0 】

8) 化学増感

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、未化学増感でもよいが、カルコゲ

ン増感法、金増感法、還元増感法の少なくとも1つの方法で化学増感されるのが好ましい。カルコゲン増感法としては、硫黄増感法、セレン増感法およびテルル増感法が挙げられる。

【0031】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いる事が出来る。

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチルーN'-（4-メチルー2-チアゾリル）チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソーオキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、レンチオニン）、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

【0032】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109340号、同4-271341号、同5-40324号、同5-11385号、特願平4-202415号、同4-330495号、同4-333030号、同5-4203号、同5-4204号、同5-106977号、同5-236538号、同5-241642号、同5-286916号などに記載されているセレン化合物を用いる事が出来る。

【0033】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチ

ルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチルトリメチルセレノ尿素)、セレノアミド類(例えば、セレノアミド、N, N-ジエチルフェニルセレノアミド)、フォスフィンセレニド類(例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレニド)、セレノフォスフェート類(例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート)、セレノケトン類(例えば、セレノベンゾフェノン)、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭46-4553号、同52-34492号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いる事が出来る。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

【0034】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4-224595号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208186号、同6-208184号、同6-317867号、同7-140579号、同7-301879号、同7-301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いる事が出来る。

【0035】

具体的には、フォスフィンテルリド類(例えば、ブチル-ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシ-ジフェニルフォスフィンテルリド)、ジアシル(ジ)テルリド類(例えば、ビス(ジフェニルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)テルリド、ビス(N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル)テルリド、ビス(エトキシカルボニル)テルリド)、テルロ尿素類(例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素)テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル(

ジ) テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式 (II), (III), (IV) で示される化合物がより好ましい。

【 0 0 3 6 】

特に本発明のカルコゲン増感においてはセレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。

【 0 0 3 7 】

金増感においては、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレニドなどでありこれらにくわえて、米国特許第2642361号、同5049484号、同5049485号、同5169751号、同5252455号、ベルギー特許第691857などに記載の金化合物も用いることが出来る。また P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事も出来る。

【 0 0 3 8 】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて用いることが好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレントテルル増感、金硫黄セレントテルル増感である。

【 0 0 3 9 】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。

【 0 0 4 0 】

本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モル程度を用いる。

同様に、本発明で用いられる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル $\sim 10^{-2}$ モル、より好ましくは 10^{-6} モル $\sim 5 \times 10^{-3}$ モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあるが、 pA_g としては 8 以下、好ましくは 7.0 以下より 6.5 以下、とくに 6.0 以下、および pA_g が 1.5 以上、好ましくは 2.0 以上、特に好ましくは 2.5 以上の条件であり、 pH としては 3 \sim 10、好ましくは 4 \sim 9、温度としては 20 \sim 95℃、好ましくは 25 \sim 80℃ 程度である。

【 0 0 4 1 】

本発明においてカルコゲン増感や金増感に加えて、さらに還元増感も併用することができる。とくにカルコゲン増感と併用するのが好ましい。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でもよい。また、乳剤の pH を 8 以上または pA_g を 4 以下に保持して熟成することにより還元増感することも好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル $\sim 10^{-1}$ モル、より好ましくは 10^{-6} モル $\sim 5 \times 10^{-2}$ モルである。

【 0 0 4 2 】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第 293,917 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、金増感、カルコゲン増感、の少なくとも1つの方法で化学増感されていることが高感度の熱現像感光材料を設計する点から好ましい。

【 0 0 4 3 】

9) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は特に600nm以上900nm以下、または300nm以上500nm以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103～0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【 0 0 4 4 】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【 0 0 4 5 】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、1光子で2電子を発生させる化合物としてFED増感剤(Fragmentable electron donating sensitizer)を含有してもよい。

F E D増感剤としては、米国特許第5747235号、同5747236号、同6054260号、同5994051号、特願2001-86161号に記載の化合物が好ましく用いられる。F E D増感剤の添加する工程としては、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光材料製造工程のどの段階でも良い。添加量としては、種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7} \sim 10^{-1}$ モル、より好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-1}$ モルである。

【 0 0 4 7 】

1 0) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

1 1) ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

本発明の感光性ハロゲン化銀の粒子は、非感光性有機銀塩の存在しないところで形成され、化学増感されることが特に好ましい。有機銀塩に対してハロゲン化剤を添加することによってハロゲン化銀を形成する方法では十分な感度が達成できない場合があるからである。

ハロゲン化銀と有機銀塩を混合する方法としては、別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があげられる。いずれの方法でも本発明の効果を好ましく得ることができる。

【 0 0 4 9 】

1 2) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳”液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【 0 0 5 0 】

1 - 1 - 2. 有機銀塩の説明

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオン供給体として機能し、銀画像を形成せしめる銀塩である。有機銀塩は還元剤により還元されうる銀イオンを供給できる任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪酸銀塩の好ましい例としては、リグノセリン酸、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、エルカ酸およびこれらの混合物などを含む。本発明においては、これら脂肪酸銀の中でも、ベヘン酸銀含有率が好ましくは50モル%以上、より好ましくは85モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上の脂肪酸銀を用いることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状いずれでもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。また、長軸と単軸の長さの

比が5以下の短針状、直方体、立方体またはジャガイモ状の不定形粒子も好ましく用いられる。これらの有機銀粒子は長軸と単軸の長さの比が5を超える長針状粒子に比べて熱現像時のカブリが少ないという特徴を有している。特に、長軸と単軸の比が3以下の粒子は塗布膜の機械的安定性が向上し好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした (c は b と同じであってもよい。) とき、短い方の数値 a 、 b で計算し、次のようにして x を求める。

$$x = b / a$$

【0052】

このようにして200個程度の粒子について x を求め、その平均値 x (平均) としたとき、 x (平均) ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 、より好ましくは $2.0 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 である。因みに針状とは $1 \leq x$ (平均) < 1.5 である。

【0053】

りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu m$ 以上 $0.23 \mu m$ が好ましく $0.1 \mu m$ 以上 $0.20 \mu m$ 以下がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1.05以上4以下、さらに好ましくは1.1以上3以下、特に好ましくは1.1以上2以下である。

【0054】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射

し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【 0 0 5 5 】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開20 00-7683号、同2000-72711号、特願平11-348228～30号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

【 0 0 5 6 】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明では、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 1 mol に対し 1 mol% 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.1 mol% 以下であり、さらに好ましいのは積極的な感光性銀塩の添加を行わないものである。

【 0 0 5 7 】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は 1～30 モル% の範囲が好ましく、更に 2～20 モル%、特に 3～15 モル% の範囲が好ましい。混合する際に 2 種以上の有機銀塩水分散液と 2 種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【 0 0 5 8 】

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、ハロゲン化銀も含めた全塗布銀量として $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ である。特に、画像保存性を向上させるためには、全塗布銀量が 1.8 g/m^2 以下、より好ましくは 1.6 g/m^2 であることが好ましい。本発明の好ましい還元剤を使用すれば、このような低銀量においても十分な画像濃度を得ること

が可能である。

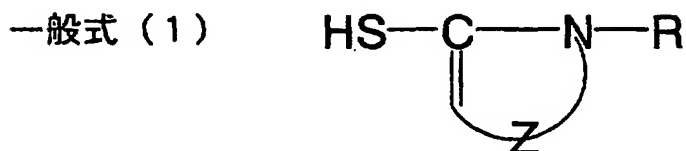
【 0 0 5 9 】

1 - 1 - 3. 一般式 (1) で表される化合物

本発明の熱現像感光材料は、次の一般式 (1) で表される化合物を含有する。

【 0 0 6 0 】

【 化 3 】



【 0 0 6 1 】

一般式 (1) において、Z は、窒素原子を少なくとも 2 つ以上含む 5 員環または 6 員の複素芳香族環を形成するための原子群を表す。Z は、窒素原子を少なくとも 2 つ以上含み、さらに炭素、酸素、硫黄、セレンニウム、テルリウムから選ばれる原子からなる 5 員および 6 員の複素芳香族環を形成するための原子群であることが好ましい。また、Z は、置換基を有していてもよい。この置換基同士が結合して、環状構造を有し、Z が形成する環状構造と縮合環を形成してもよい。右して本複素芳香族環の具体例としては、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアジアゾール、チアジアジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジンなどが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

一般式 (1) において、R は、水素原子：アルキル基（メチル、エチル、プロピル、シクロヘキシル基など）：アラルキル基（ベンジル基など）：アルコキシ基（メトキシ、エトキシ基など）：アリール基（フェニル、ナフチル基など）：置換基（アミノ基、アミド基、スルホンアミド基（メチルスルホンアミド基など）、ウレイド基、ウレタン基（メチルウレタン基、エチルウレタン基など）、アリールオキシ基（フェノキシ、ナフトキシ基など）、スルファモイル基、カルバモイル基（エチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基など）、アリール基

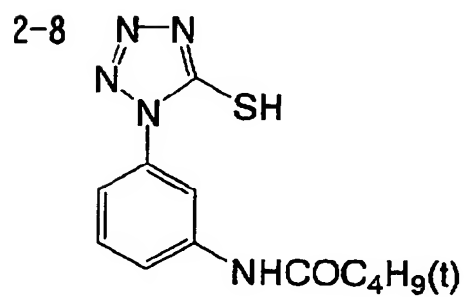
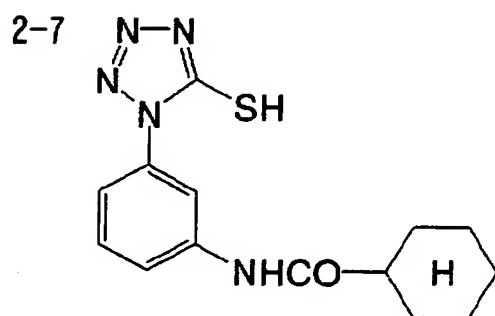
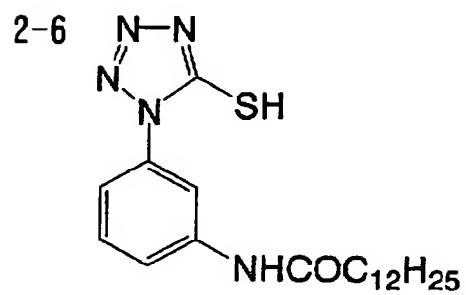
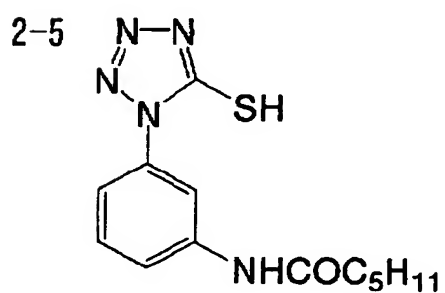
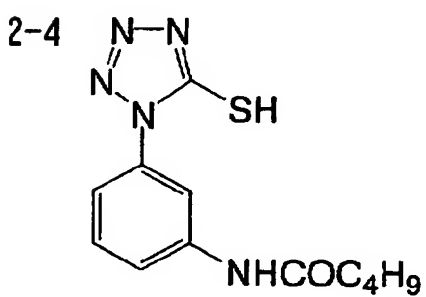
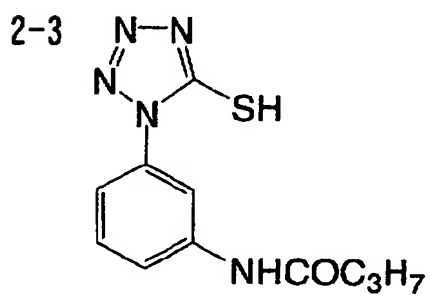
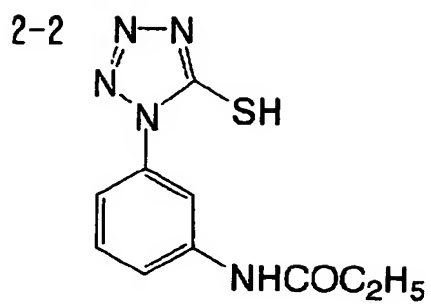
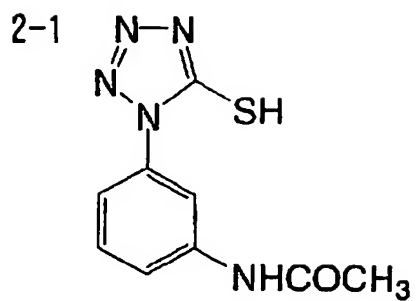
(フェニル、ナフチル基など)、アルキルチオ基(メチルチオ、ヘキシルチオ基など)、アリールチオ基(フェニルチオ基など)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、沃素など)、スルホン酸基、カルボン酸基、シアノ基、カルボキシ基もしくはその塩、またはリン酸アミド基)で置換されたアルキル基：置換基(アミノ基、アミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、ウレタン基、アリールオキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、スルホン酸基、カルボン酸基、シアノ基、カルボキシ基もしくはその塩、またはリン酸アミド基)で置換されたアリール基を表す。これらの基はさらに置換基を有していてもよく、この置換基としては上記のRとして挙げた基などが挙げられる。Rの総炭素数は0～20が好ましい。

【 0 0 6 3 】

以下、一般式(1)で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

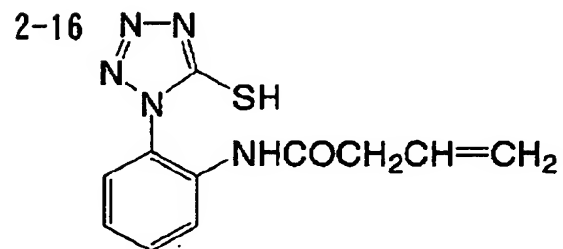
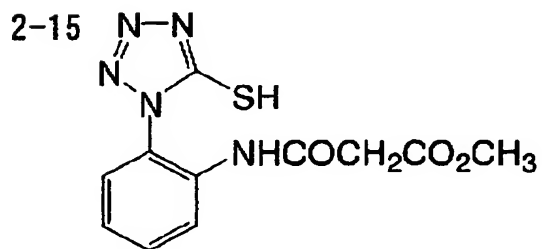
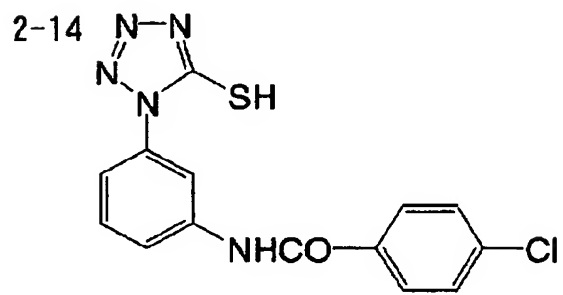
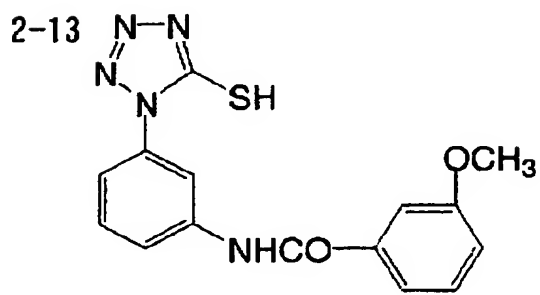
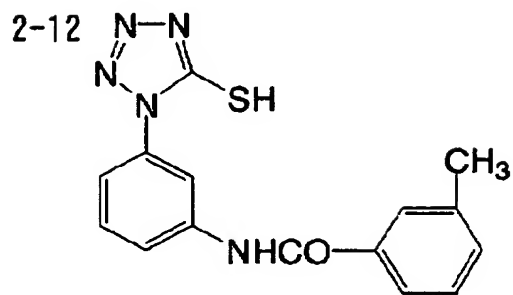
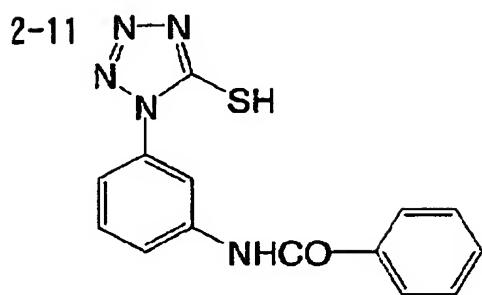
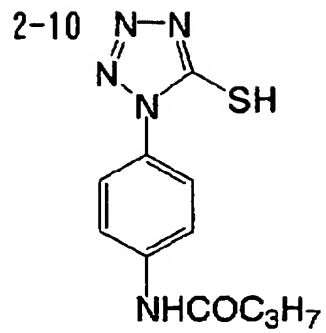
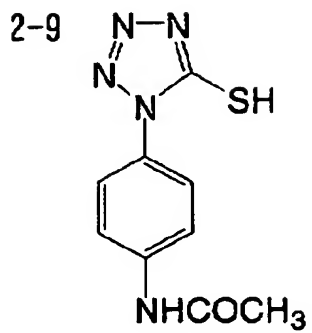
【 0 0 6 4 】

【化 4】



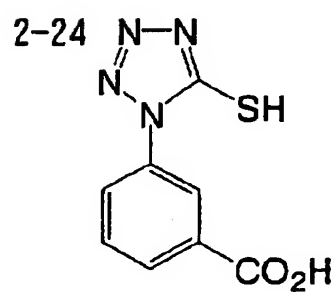
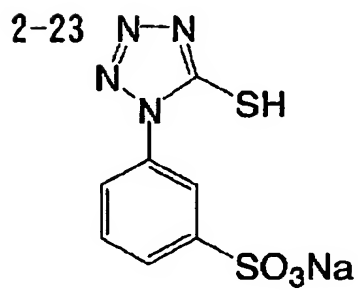
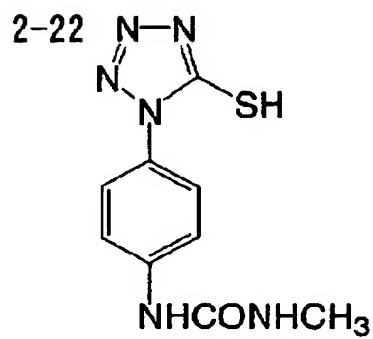
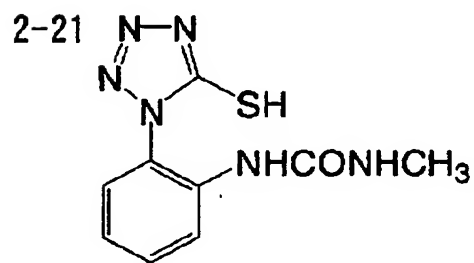
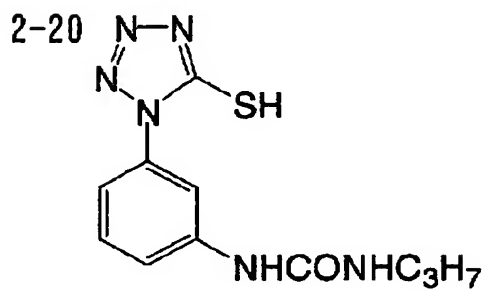
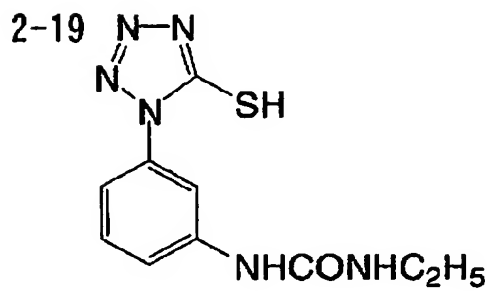
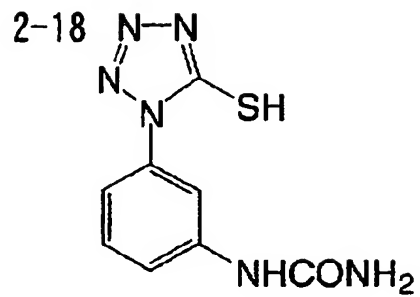
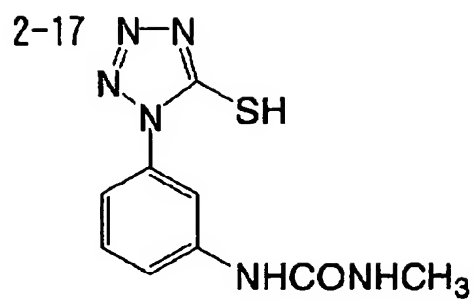
【0065】

【化 5】



【 0 0 6 6 】

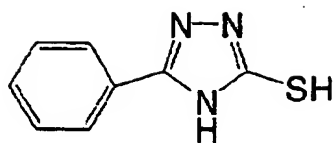
【化 6】



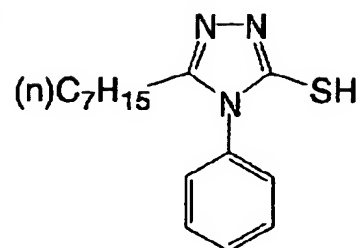
【 0 0 6 7 】

【化 7】

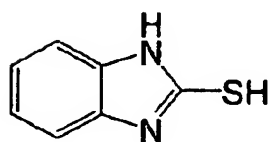
2-25



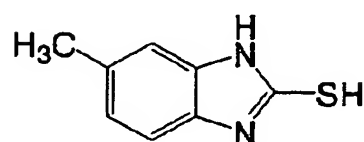
2-26



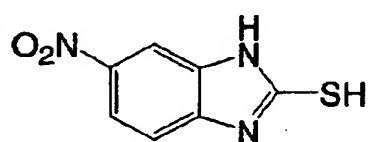
2-27



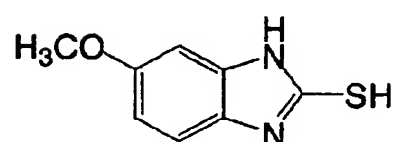
2-28



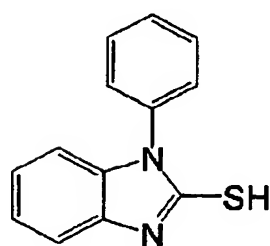
2-29



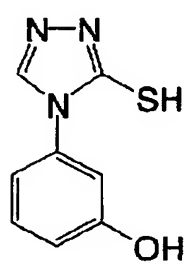
2-30



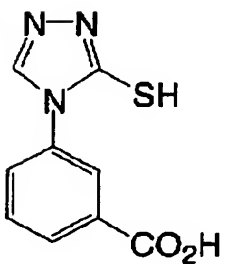
2-31



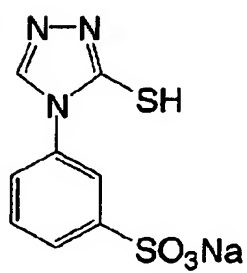
2-32



2-33

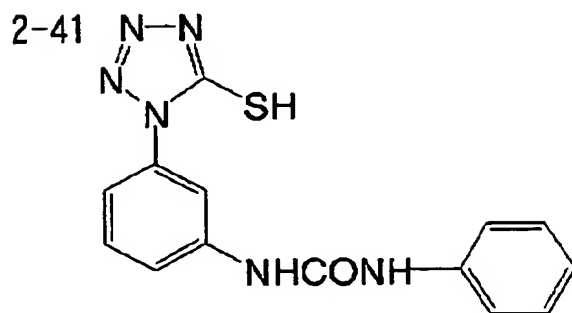
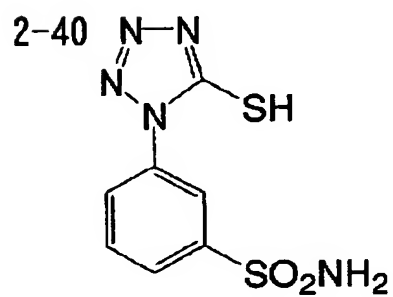
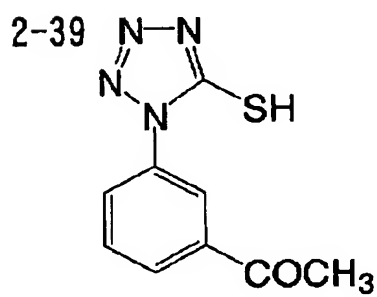
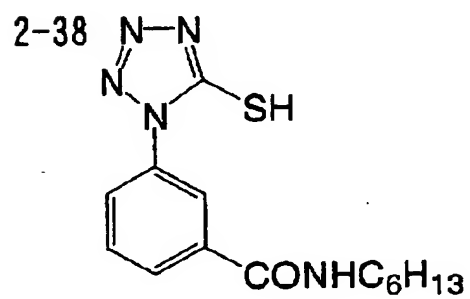
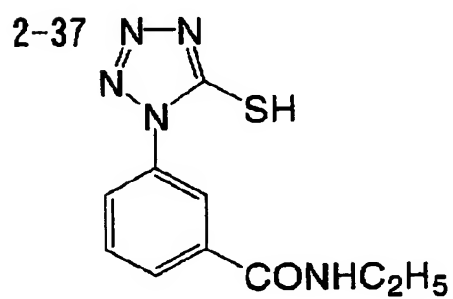
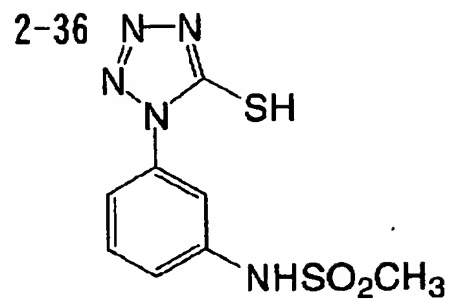
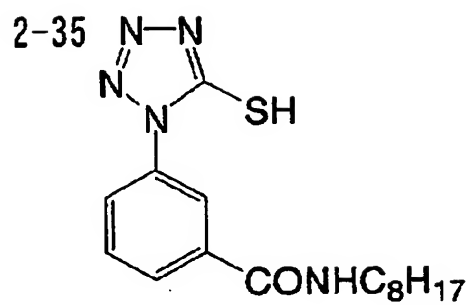


2-34



【 0 0 6 8 】

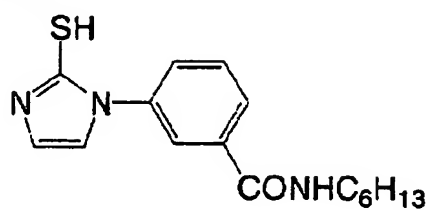
【化 8】



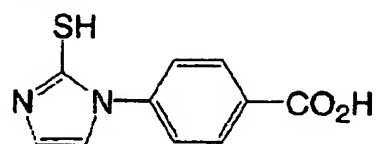
【0069】

【化 9】

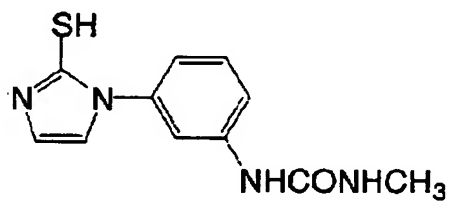
2-42



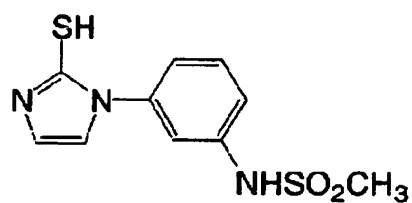
2-43



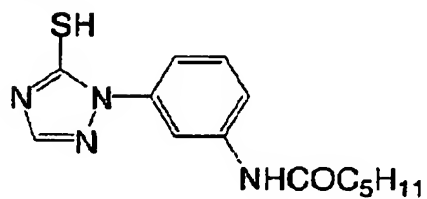
2-44



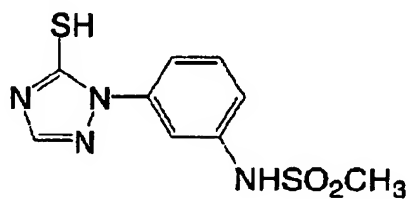
2-45



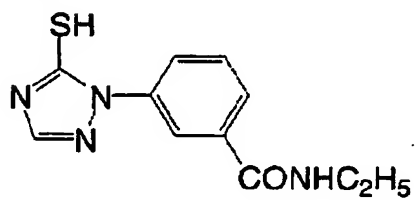
2-46



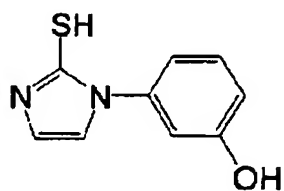
2-47



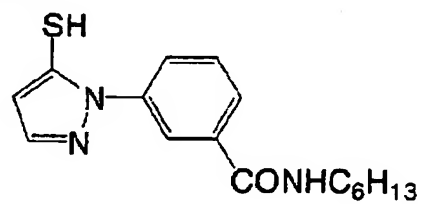
2-48



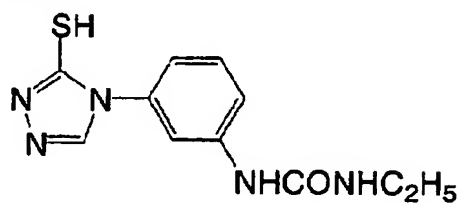
2-49



2-50



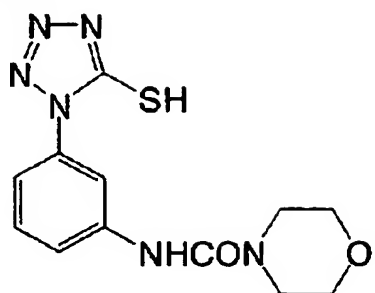
2-51



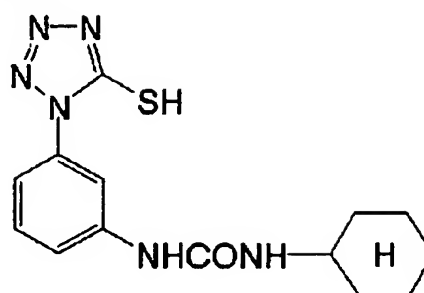
【 0 0 7 0 】

【化 1 0】

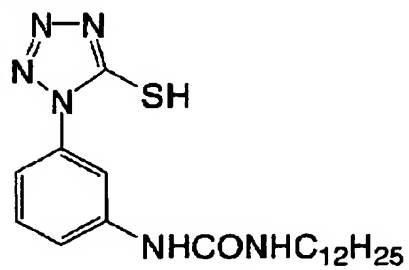
2-52



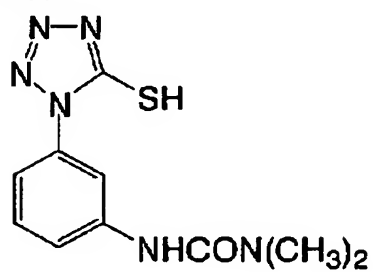
2-53



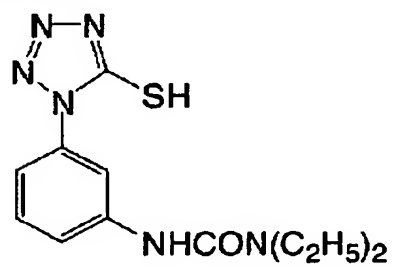
2-54



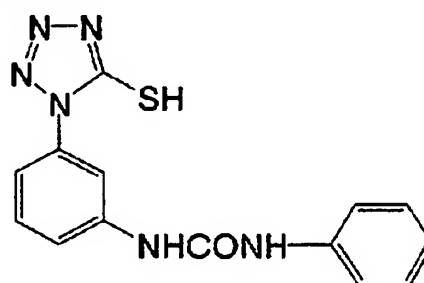
2-55



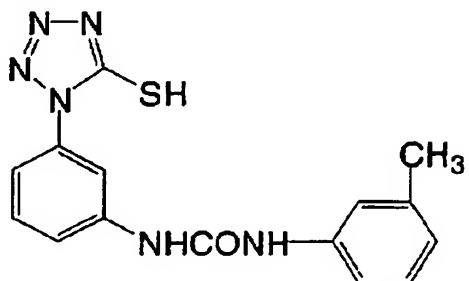
2-56



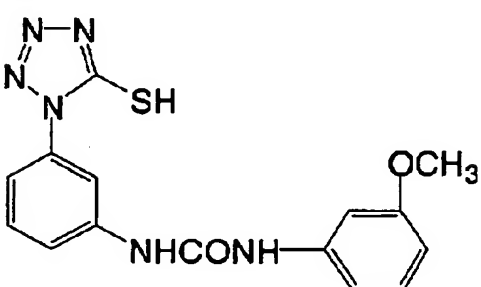
2-57



2-58

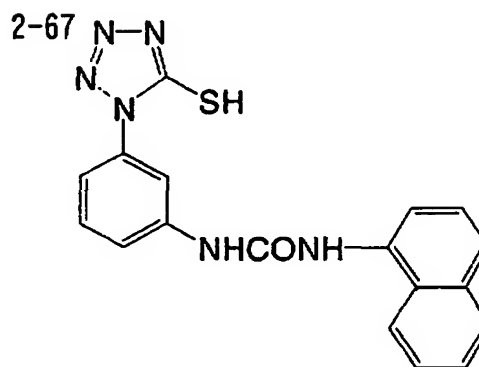
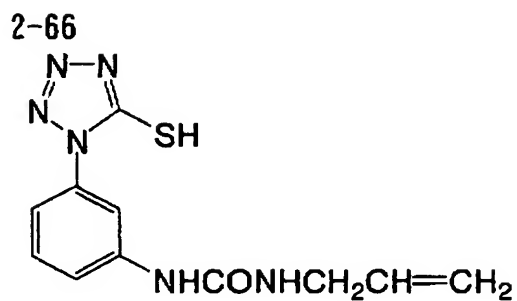
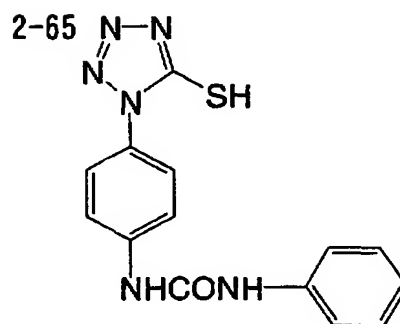
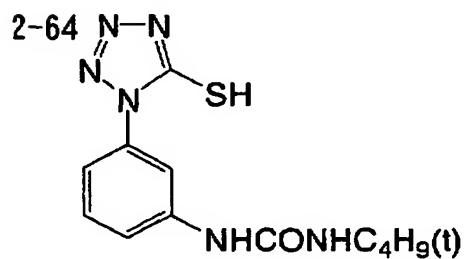
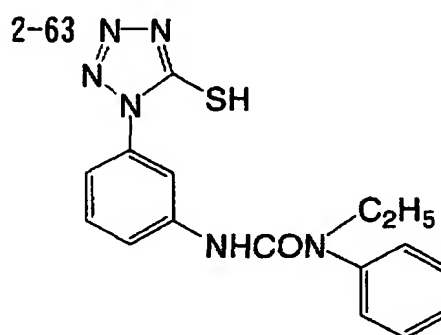
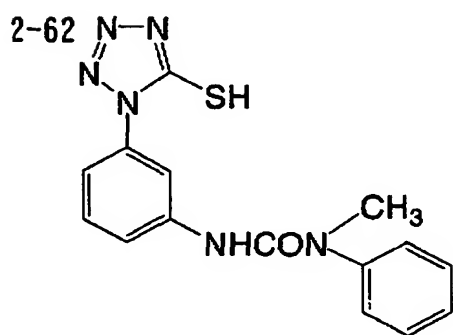
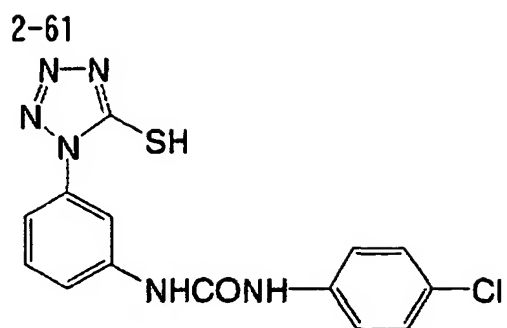
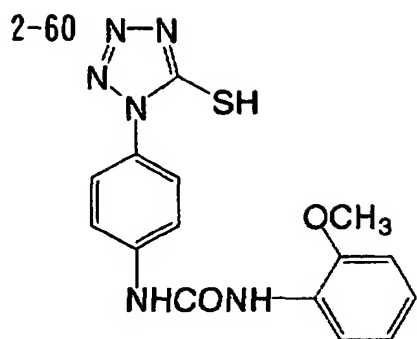


2-59



【 0 0 7 1】

【化 1 1】



【 0 0 7 2】

一般式（１）で表される化合物は、水あるいは適当な有機溶媒、例えばアルコ

ール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。さらに、固体分散法として知られている方法によって、一般式（１）で表される化合物の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることもできる。

【 0 0 7 3 】

一般式（１）で表される化合物は、支持体上のハロゲン化銀を含む層、所謂画像形成層側の層であればどの層にも含ませることができるが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に含ませることが好ましい。

また、一般式（１）の添加量はハロゲン化銀 1 モル当たり好ましくは、 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルである。

【 0 0 7 4 】

1 - 1 - 4 . 還元剤

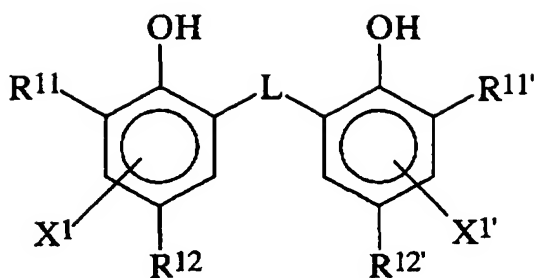
本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤である熱現像剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であってよい。このような還元剤の例は、特開平11-65021号の段落番号 0 0 4 3 ~ 0 0 4 5 や、欧州特許公開第0803764A1号の第 7 ページ第 3 4 行 ~ 第 1 8 ページ第 1 2 行に記載されている。

本発明に用いられる好ましい還元剤は、次の一般式（R）で表される化合物が好ましく、これらについて詳細に説明する。

【 0 0 7 5 】

一般式（R）

【化 1 2】



【0 0 7 6】

一般式 (R) においては、 R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は $-S-$ 基または $-CH R^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0 0 7 7】

各置換基について詳細に説明する。

1) R^{11} および $R^{11'}$,

R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

【0 0 7 8】

2) R^{12} および $R^{12'}$ 、 X^1 および $X^{1'}$,

R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

X^1 および $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【 0 0 7 9 】

3) L

L は $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R^{13} の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

【 0 0 8 0 】

アルキル基の置換基の例は R^{11} の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【 0 0 8 1 】

4) 好ましい置換基

R^{11} および $R^{11'}$ として好ましくは炭素数 3 ～ 15 の 2 級または 3 級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 R^{11} および $R^{11'}$ としてより好ましくは炭素数 4 ～ 12 の 3 級アルキル基で、その中でも *t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

【 0 0 8 2 】

R^{12} および $R^{12'}$ として好ましくは炭素数 1 ～ 20 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

【 0 0 8 3 】

X^1 および $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より

好ましくは水素原子である。

【 0 0 8 4 】

L は好ましくは -CHR^{13} - 基である。

【 0 0 8 5 】

R^{13} として好ましくは水素原子または炭素数 1 ～ 1 5 のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4 - トリメチルペンチル基が好ましい。 R^{13} として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【 0 0 8 6 】

R^{13} が水素原子である場合、 R^{12} および $\text{R}^{12'}$ は好ましくは炭素数 2 ～ 5 のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

【 0 0 8 7 】

R^{13} が炭素数 1 ～ 8 の 1 級または 2 級のアルキル基である場合、 R^{12} および $\text{R}^{12'}$ はメチル基が好ましい。 R^{13} の炭素数 1 ～ 8 の 1 級または 2 級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【 0 0 8 8 】

R^{11} 、 $\text{R}^{11'}$ および R^{12} 、 $\text{R}^{12'}$ とがいずれもメチル基である場合、 R^{13} は 2 級のアルキル基であることが好ましい。この場合、 R^{13} の 2 級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1 - エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

【 0 0 8 9 】

上記還元剤は、 R^{11} 、 $\text{R}^{11'}$ および R^{12} および $\text{R}^{12'}$ 、および R^{13} の組合せにより、種々の熱現像性能が異なる。2 種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては還元剤を 2 種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

【 0 0 9 0 】

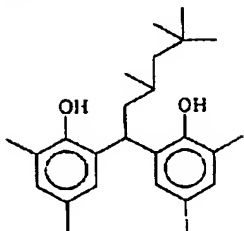
以下に本発明の一般式 (R) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこ

れらに限定されるものではない。

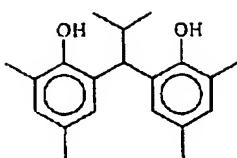
【 0 0 9 1 】

【 化 1 3 】

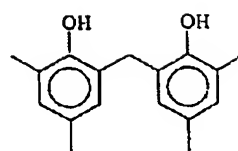
(R-1)



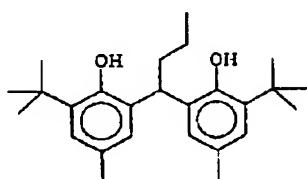
(R-2)



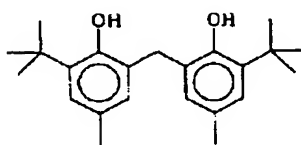
(R-3)



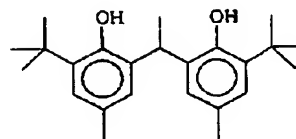
(R-4)



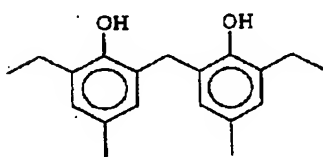
(R-5)



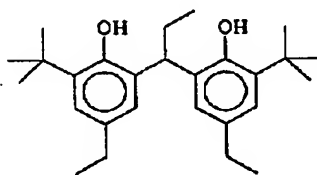
(R-6)



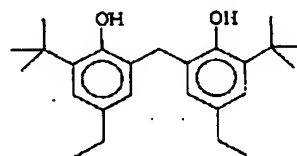
(R-7)



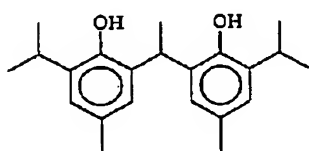
(R-8)



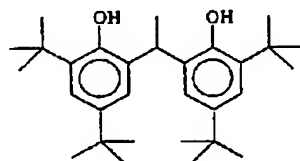
(R-9)



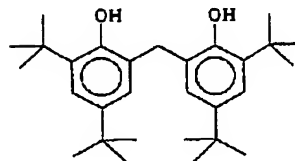
(R-10)



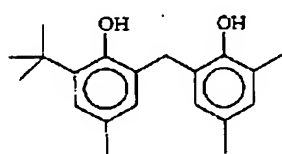
(R-11)



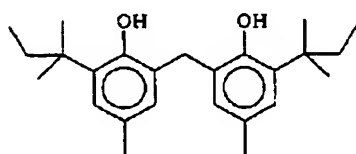
(R-12)



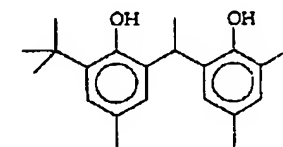
(R-13)



(R-14)



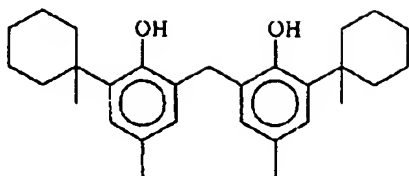
(R-15)



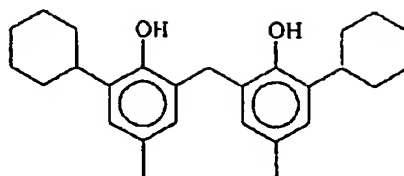
【 0 0 9 2 】

【化 14】

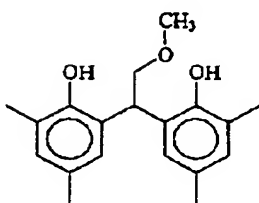
(R-16)



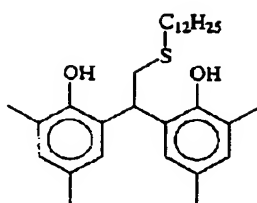
(R-17)



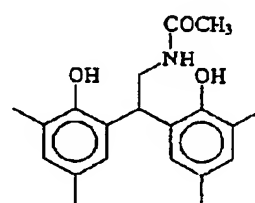
(R-18)



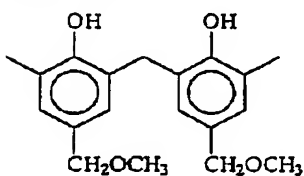
(R-19)



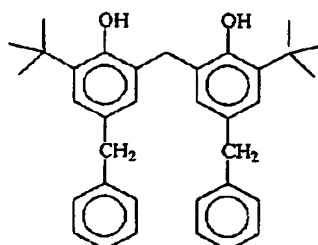
(R-20)



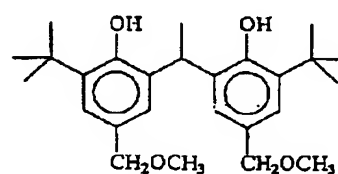
(R-21)



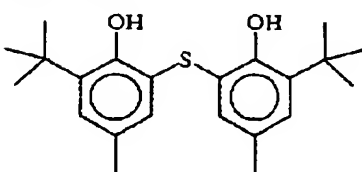
(R-22)



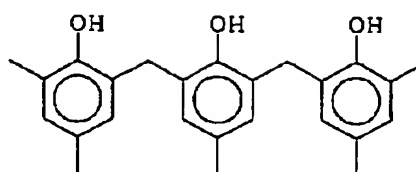
(R-23)



(R-24)



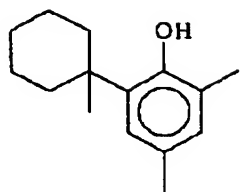
(R-25)



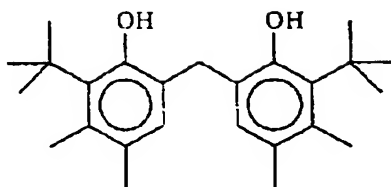
【0093】

【化 15】

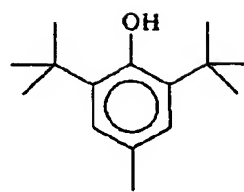
(R-26)



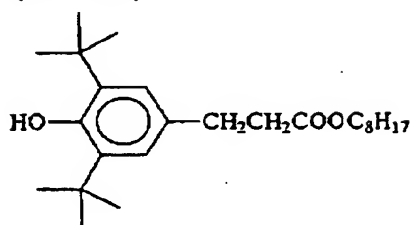
(R-27)



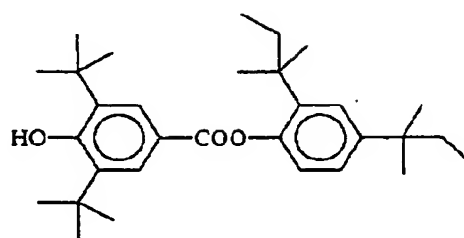
(R-28)



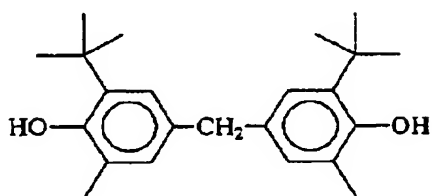
(R-29)



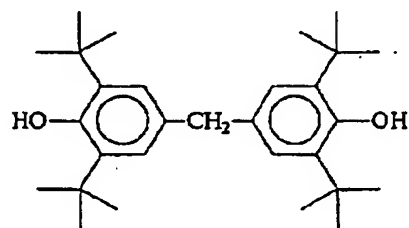
(R-30)



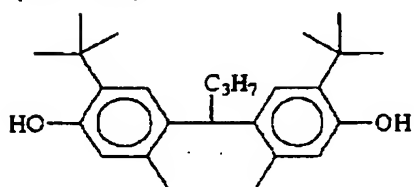
(R-31)



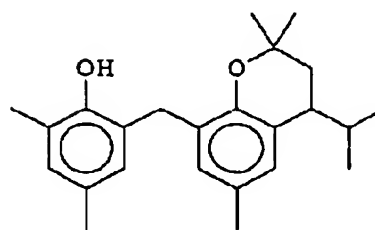
(R-32)



(R-33)



(R-34)



【0094】

本発明において還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40モ

ル%で含まれることがさらに好ましい。

【0095】

本発明の還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

【0096】

本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

【0097】

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0098】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。好ましくは、サンドミルを使った分散方法である。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0099】

特に好ましいのは、還元剤の固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の微粒子として添加するのが好ましい。本願においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

【0100】

1-1-5. 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号や特開2000-330234号等に記載の一般式（A）で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開2001-92075号記載の一般式（II）で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号や特開平11-15116号等に記載の一般式（I）、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物、特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

【0101】

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特願2001-074278号に記載の一般式（1）で表されるヒドラジン系の化合物および特願2000-76240号に記載されている一般式（2）で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が特に好ましい。

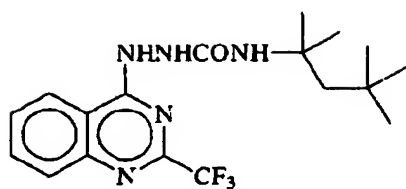
【0102】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

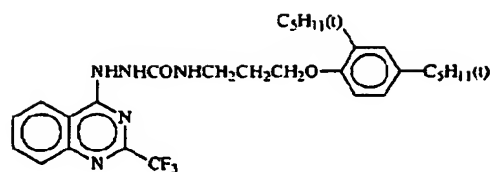
【0103】

【化 16】

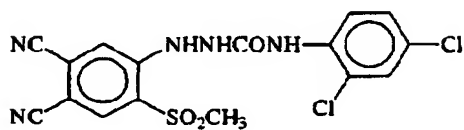
(A-1)



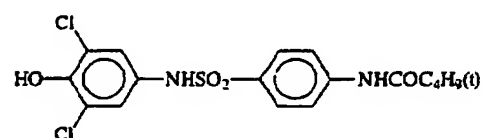
(A-2)



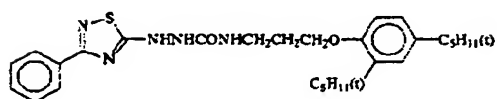
(A-3)



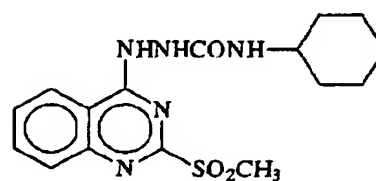
(A-4)



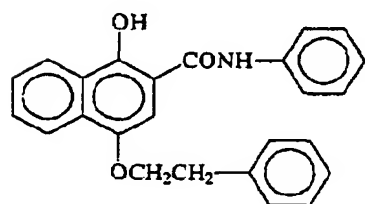
(A-5)



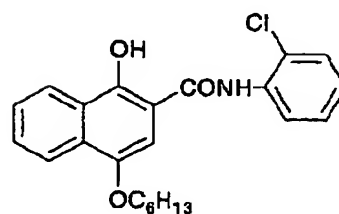
(A-6)



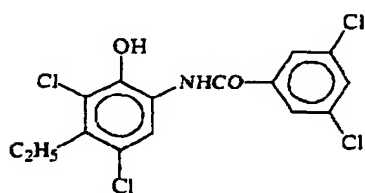
(A-7)



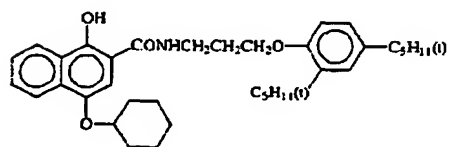
(A-8)



(A-9)



(A-10)



【0104】

1-1-6. 水素結合性化合物

本発明では、還元剤の芳香族性の水酸基（-OH）と水素結合を形成すること

が可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

【0105】

水素結合を形成しうる基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

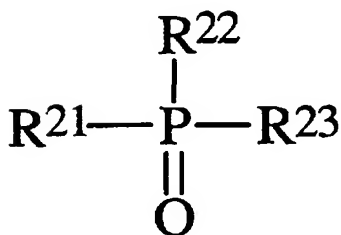
【0106】

本発明で、特に好ましい水素結合性化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

【0107】

一般式（D）

【化17】



【0108】

一般式（D）において R^{21} ないし R^{23} は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

【0109】

R^{21} ないし R^{23} が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカル

ボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリアル基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

【0110】

R^{21} ないし R^{23} のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

【0111】

アリアル基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

【0112】

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

【0113】

アリアルオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

【0114】

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0115】

R^{21} ないし R^{23} としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では R^{21} ないし R^{23} のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では R^{21} ないし R^{23} が同一の基である場合が好ましい。

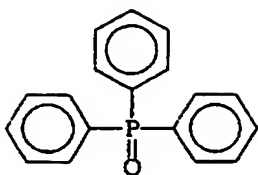
【 0 1 1 6 】

以下に本発明における一般式（D）の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

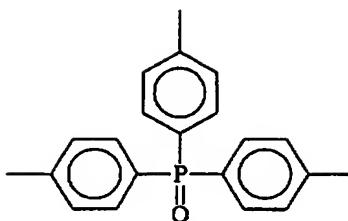
【 0 1 1 7 】

【化 18】

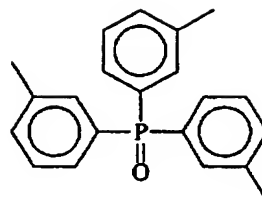
(D-1)



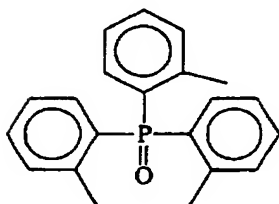
(D-2)



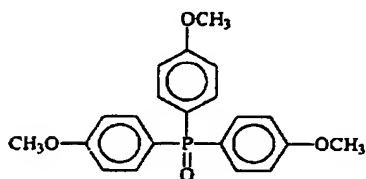
(D-3)



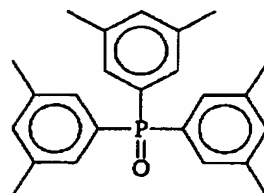
(D-4)



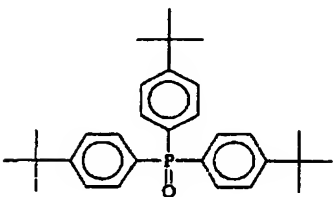
(D-5)



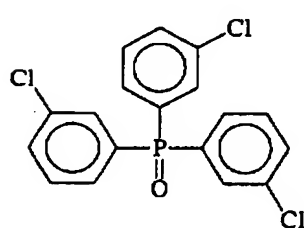
(D-6)



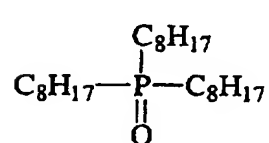
(D-7)



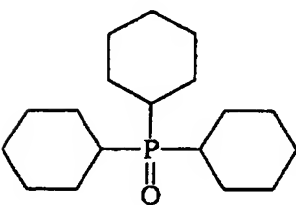
(D-8)



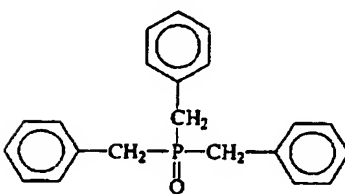
(D-9)



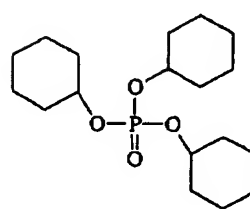
(D-10)



(D-11)



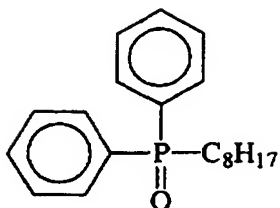
(D-12)



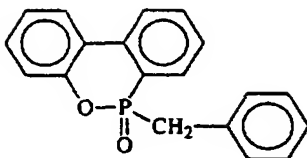
【0118】

【化 19】

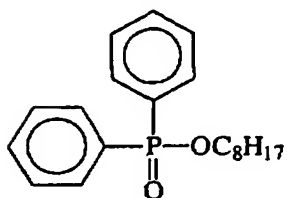
(D-13)



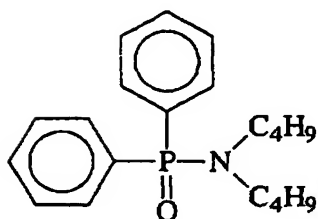
(D-14)



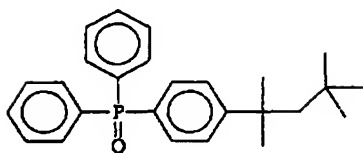
(D-15)



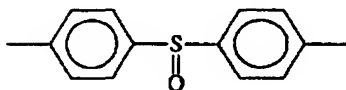
(D-16)



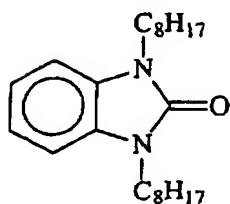
(D-17)



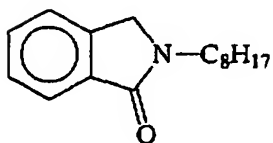
(D-18)



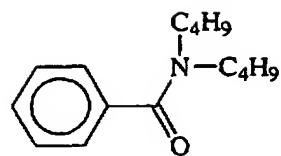
(D-19)



(D-20)



(D-21)



【0119】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に特願2000-192191号、同2000-194811号に記載のものがあげられる。

【0120】

本発明の水素結合性化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体

分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができる。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基を有する化合物と水素結合による錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式 (D) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

【 0 1 2 1 】

このようにして単離した結晶粉末を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の水素結合性化合物を粉末で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

【 0 1 2 2 】

本発明の水素結合性化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは30～100モル%の範囲である。

【 0 1 2 3 】

1-1-7. バインダー

本発明の有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(オレフィン)類、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

【 0 1 2 4 】

本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は10℃以上80℃以下であることが好ましく、20℃～70℃であることがより好ましく、23℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

【 0 1 2 5 】

なお、本明細書においてT_gは下記の式で計算される。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi})$$

【 0 1 2 6 】

ここでは、ポリマーはi = 1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X_iはi番目のモノマーの重量分率（ $\sum X_i = 1$ ）、T_{gi}はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。ただし \sum はi = 1からnまでの和をとる。

尚、各モノマーの単独重合体ガラスの転移温度の値（T_{gi}）はPolymer Handbook(3rd Edition)(J.Brandrup, E.H.Immergut著(Wiley-Interscience, 1989))の値を採用した。

【 0 1 2 7 】

バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。T_gの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均T_gが上記の範囲に入ることが好ましい。

【 0 1 2 8 】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。

最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5 mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて

精製処理する方法が挙げられる。

【 0 1 2 9 】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に 7 0 質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。

水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【 0 1 3 0 】

また「2 5℃ 6 0 % R Hにおける平衡含水率」とは、2 5℃ 6 0 % R Hの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W 1と2 5℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W 0を用いて以下のように表すことができる。

$$2 5℃ 6 0 \% R H \text{における平衡含水率} = [(W 1 - W 0) / W 0] \times 1 0 0 (\text{質量}\%)$$

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座 1 4、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【 0 1 3 1 】

本発明のバインダーポリマーの2 5℃ 6 0 % R Hにおける平衡含水率は2 質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0. 0 1 質量%以上1. 5 質量%以下、さらに好ましくは0. 0 2 質量%以上1 質量%以下が望ましい。

【 0 1 3 2 】

本発明のバインダーは水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1 ~ 5 0 0 0 0 n m、より好ましくは5 ~ 1 0 0 0 n m程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【 0 1 3 3 】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アク

リル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えば S B R 樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。

【 0 1 3 4 】

これらポリマーの分子量は数平均分子量で 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0、好ましくは 1 0 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【 0 1 3 5 】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T_gはガラス転移温度を表す。

【 0 1 3 6 】

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000、T_g61℃)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000、T_g59℃)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性、T_g-17℃)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g17℃)

P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性、T_g24℃)

P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)

P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性、T_g29℃)

P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)

P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)

P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)

P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)

P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)

P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000、Tg43℃)

P-14;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量33000、Tg47℃)

P-15;-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg23℃)

P-16;-St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性,Tg20.5℃)

【 0 1 3 7 】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート、EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸、2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート、St；スチレン、Bu；ブタジエン、AA；アクリル酸、DVB；ジビニルベンゼン、VC；塩化ビニル、AN；アクリロニトリル、VDC；塩化ビニリデン、Et；エチレン、IA；イタコン酸。

【 0 1 3 8 】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635,4718, 4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811,814, 821, 820, 857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（エステル）類の例としては、FINETEX ES650、611, 675, 850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリ（ウレタン）類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502、L513（以上旭化成工業（株）製）など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げる事ができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【 0 1 3 9 】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエ

ン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0140】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8,14,15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx 416等が挙げられる。

【0141】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

【0142】

これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0143】

本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスをバインダーに用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。

【0144】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。

【0145】

本発明の画像形成層の全バインダー量は0.2~30 g/m²、より好ましくは1~15 g/m²の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架

橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【 0 1 4 6 】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。溶媒の水含有率は50質量%以上がより好ましく、さらに好ましくは70質量%以上が良い。

【 0 1 4 7 】

好ましい溶媒組成の具体例を挙げると、水100の他、水／メチルアルコール＝90／10、水／メチルアルコール＝70／30、水／メチルアルコール／ジメチルホルムアミド＝80／15／5、水／メチルアルコール／エチルセロソルブ＝85／10／5、水／メチルアルコール／イソプロピルアルコール＝85／10／5などがある（数値は質量%）。

【 0 1 4 8 】

1-1-8. かぶり防止剤

本発明はカブリ防止剤として下記一般式（H）で表される化合物を含有する。

【 0 1 4 9 】

一般式（H） $Q - (Y)_n - C(Z_1)(Z_2)X$

【 0 1 5 0 】

一般式（H）において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z₁およびZ₂はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

【 0 1 5 1 】

Qは好ましくはハメットの置換基定数 σ_p が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。

【 0 1 5 2 】

このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（ σ_p 値

: 0.06)、塩素原子(σ_p 値: 0.23)、臭素原子(σ_p 値: 0.23)、ヨウ素原子(σ_p 値: 0.18)、トリハロメチル基(トリブロモメチル(σ_p 値: 0.29)、トリクロロメチル(σ_p 値: 0.33)、トリフルオロメチル(σ_p 値: 0.54))、シアノ基(σ_p 値: 0.66)、ニトロ基(σ_p 値: 0.78)、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基(例えば、メタンスルホニル(σ_p 値: 0.72))、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基(例えば、アセチル(σ_p 値: 0.50)、ベンゾイル(σ_p 値: 0.43))、アルキニル基(例えば、 $C\equiv CH$ (σ_p 値: 0.23))、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル(σ_p 値: 0.45)、フェノキシカルボニル(σ_p 値: 0.44))、カルバモイル基(σ_p 値: 0.36)、スルファモイル基(σ_p 値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。

σ_p 値としては好ましくは0.2~2.0の範囲で、より好ましくは0.4から1.0の範囲である。

【0153】

電子求引性基として好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基、カルボキシル基、アルキルまたはアリアルカルボニル基、およびアリアルスルホニル基であり、特に好ましくはカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、カルバモイル基が最も好ましい。

【0154】

Xは、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0155】

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ま

しくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。
 n は、0 または 1 を表し、好ましくは 1 である。

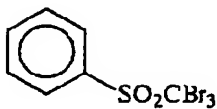
【 0 1 5 6 】

以下に本発明の一般式 (H) の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

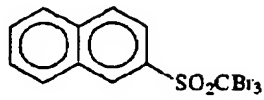
【 0 1 5 7 】

【 化 2 0 】

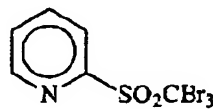
(H-1)



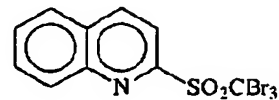
(H-2)



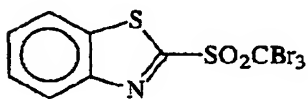
(H-3)



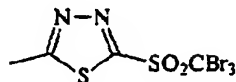
(H-4)



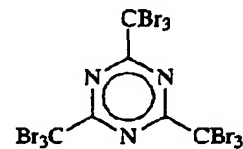
(H-5)



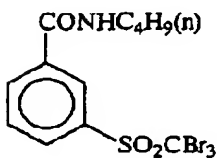
(H-6)



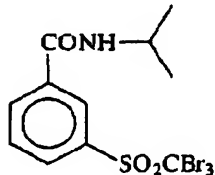
(H-7)



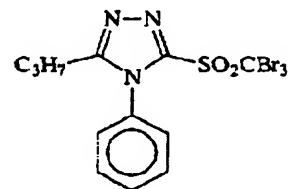
(H-8)



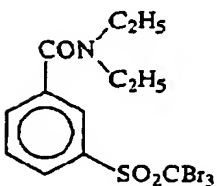
(H-9)



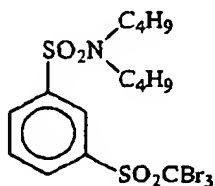
(H-10)



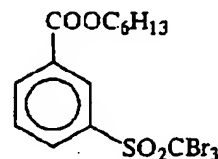
(H-11)



(H-12)



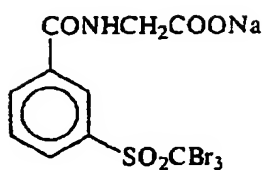
(H-13)



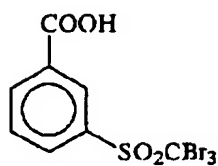
【0158】

【化21】

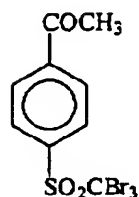
(H-14)



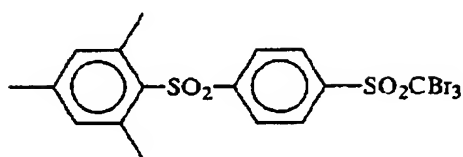
(H-15)



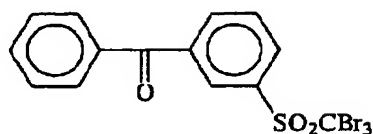
(H-16)



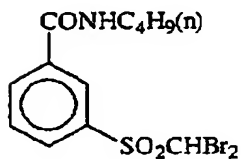
(H-17)



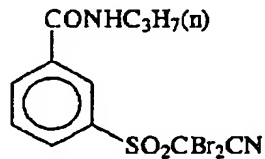
(H-18)



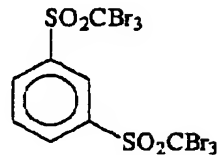
(H-19)



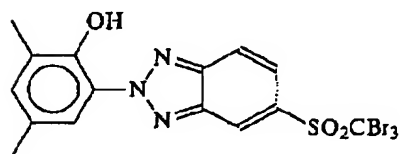
(H-20)



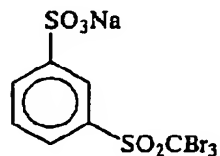
(H-21)



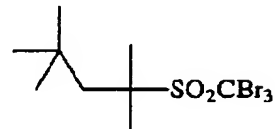
(H-22)



(H-23)



(H-24)



【0159】

本発明の一般式(H)で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩1モル当たり、 10^{-4} ~0.8モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは 10^{-3} ~0.1モルの範囲で、さらに好ましくは 5×10^{-3} ~0.05モルの範囲で使用する事が好ましい。

特に、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀を用いた場合、十分なかぶり防止効果を得るためにはこの一般式（H）の化合物の添加量は重要であり、 $5 \times 10^{-3} \sim 0.03$ モルの範囲で使用することが最も好ましい。

【 0 1 6 0 】

本発明において、一般式（H）で表される化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられる。

【 0 1 6 1 】

一般式（H）で表される化合物の融点は 200°C 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 170°C 以下がよい。

【 0 1 6 2 】

本発明に用いられるその他の有機ポリハロゲン化物として、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号の式（P）で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式（II）で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平11-205330号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【 0 1 6 3 】

1-1-9. その他のかぶり防止剤

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀（II）塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式（S）で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式（III）で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【 0 1 6 4 】

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 6 5 】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式 (XI) で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

【 0 1 6 6 】

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

【 0 1 6 7 】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀 1 モル当たり 1×10^{-6} モル以上 2 モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上 0.5 モル以下がさらに好ましい。

【 0 1 6 8 】

1 - 1 - 1 0. その他の添加剤

1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式 (I) で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第 2 0 ページ第 3 6 ～ 5 6 行、特願平11-273670号等に記載されている。

【 0 1 6 9 】

2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平 1 0 - 6 2 8 9 9 号の段落番号 0 0 5 4 ～ 0 0 5 5、欧州特許 0 8 0 3 7 6

4 A 1 号の p. 2 1, 2 3 行～4 8 行、特開 2 0 0 0 - 3 5 6 3 1 7 号や特願 2 0 0 0 - 1 8 7 2 9 8 号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば 4 - (1 - ナフチル) フタラジノン、6 - クロロフタラジノン、5, 7 - ジメトキシフタラジノンおよび 2, 3 - ジヒドロ - 1, 4 - フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4 - メチルフタル酸、4 - ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）の組み合わせ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば 4 - (1 - ナフチル) フタラジン、6 - イソプロピルフタラジン、6 - t - ブチルフタラジン、6 - クロロフタラジン、5, 7 - ジメトキシフタラジン、および 2, 3 - ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

【 0 1 7 0 】

好ましいフタラジン類の添加量としては、有機銀塩 1 モル当たり 0. 0 1 モル～0. 3 モルであり、さらに好ましくは 0. 0 2 ～0. 2 モル、特に好ましくは 0. 0 2 ～0. 1 モルである。この添加量は、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀乳剤で課題である現像促進にとって重要な要因であり、適正な添加量の選択によって十分な現像性と低いかぶりの両立が可能となる。

【 0 1 7 1 】

3) 可塑剤、潤滑剤

本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平 11-65021 号段落番号 0117 に記載されている。滑り剤については特開平 11-84573 号段落番号 0061～0064 や特願平 11-106881 号段落番号 0049～0062 に記載されている。

【 0 1 7 2 】

4) 染料、顔料

本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えば C.I. Pigment Blue 60、C.I. Pigment Blue 64、C.I. Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについ

てはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【0173】

5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、特開平11-65021号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物(具体的化合物：化21～化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

【0174】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有させることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量(感光材料1m²あたりの塗布量)は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m²が好ましく、0.5～100mg/m²がより好ましい。

【0175】

1-1-11. 塗布液の調製および塗布

本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。

【0176】

1-2. その他の層、および構成成分

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から（a）画像形成層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる表面保護層、（b）複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、（c）画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、（d）画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

【0177】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、（a）または（b）の層として設けられる。アンチハレーション層は、（c）または（d）の層として感光材料に設けられる。

【0178】

1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特願2000-171936号に記載されている。

【0179】

本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール（PVA）を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）など使用することができる。

【0180】

PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあ

げられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。

【0181】

保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～4.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0182】

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～5.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0183】

2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して露光光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

【0184】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

【0185】

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基ブレイカーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【0186】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m²程度である。

【0187】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【0188】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上低下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0189】

3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

【0190】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450 nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。このような着色剤は、通常、0.1 mg/m²～1 g/m²の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0191】

4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。マット剤については、特開平11-65021号段落番号01

26～0127に記載されている。

マット剤は感光材料 1 m^2 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ である。

【0192】

また、乳剤面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（J I S）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0193】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【0194】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0195】

5) ポリマーラテックス

本発明の表面保護層やバック層にポリマーラテックスを添加することができる。

このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレー

ト／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量％）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量％）／スチレン（8.6質量％）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量％）／アクリル酸（2.0質量％）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量％）／スチレン（9.0質量％）／ブチルアクリレート（20.0質量％）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量％）／アクリル酸（2.0質量％）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。

【0196】

ポリマーラテックスは、表面保護層、あるいはバック層の全バインダー（水溶性ポリマーおよびラテックスポリマーを含む）の10質量％～90質量％用いるのが好ましく、特に20質量％～80質量％が好ましい。

【0197】

6) 膜面 pH

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 pH が 7.0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 6.6 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。最も好ましい pH 範囲は 4 ～ 6.2 の範囲である。

【0198】

膜面 pH の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 pH の測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号 0123 に記載されている。

【0199】

7) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としては T.H. James 著 “THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION” (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977 年刊) 77 頁から 8

7 頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）、N,N-プロピレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）の他、同書 7 8 頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【 0 2 0 0 】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 1 8 0 分前から直前、好ましくは 6 0 分前から 1 0 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【 0 2 0 1 】

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F. Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【 0 2 0 2 】

8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132に記載されている。

本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願2000-206560号記載のフッ素系界面活性剤の使用が特に好ましい。

【 0 2 0 3 】

9) 帯電防止剤

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含

む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【 0 2 0 4 】

1 0) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【 0 2 0 5 】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。

具体的な支持体の例は、特開平11-65021同号段落番号0134に記載されている。

【 0 2 0 6 】

支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のストレッチタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

【 0 2 0 7 】

1 1) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平11-65021号段落番号0133の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【 0 2 0 8 】

1 2) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”（CHAPMAN & HALL社刊、1997年）399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。

【 0 2 0 9 】

スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【 0 2 1 0 】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。

本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度は $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $20,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

また、剪断速度 1000 S^{-1} においては $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

【 0 2 1 1 】

本発明の熱現像感光材料は、塗布、乾燥直後に加熱処理をすることが好ましい。特に水性ラテックスをバインダーに用いた熱現像感光材料の場合、この加熱処理によって塗布膜の皮膜強度が改良され、その後の熱現像感光材料の種々の取扱いに対して寛容になり好ましい。加熱処理の温度は塗布膜の実効膜面温度で、 60°C ～ 100°C の範囲が好ましく、加熱時間は、1秒～60秒の範囲が好ましい。より好ましい範囲は、 70°C ～ 90°C 、2秒～10秒の範囲である。本発明の好ましい加熱処

理の方法は、特開2002-107872号に記載されている。

【 0 2 1 2 】

1 3) 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、25℃で $50\text{ ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0\text{ ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。水分透過率は、 $10\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、例えば特開平8-254793号、特開2000-206653号に記載されているものを利用することができる。

【 0 2 1 3 】

1 4) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338

099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【 0 2 1 4 】

1 5) カラー画像形成

多色カラー熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

多色カラー熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【 0 2 1 5 】

2. 画像形成方法

2-1. 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標の感度を達成することができる。

【 0 2 1 6 】

特に最高濃度 (D_{max}) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は $0.1 \text{ W/mm}^2 \sim 100 \text{ W/mm}^2$ である。より好ましくは $0.5 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ であり、最も好ましくは $1 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$ である。

【 0 2 1 7 】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー (Ar^+ , He-Ne , He-Cd)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。ま

た、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸収ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光のHe-Neレーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光のAr⁺, He-Ne, He-Cdレーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Hermonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。レーザー光のピーク波長は、青色の300nm～500nm、好ましくは400nm～500nm、赤～近赤外の600nm～900nm、好ましくは620nm～850nmである。

【0218】

レーザー光は、高周波重畳などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【0219】

2-2. 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。

現像時間としては1～60秒が好ましく、5～30秒がさらに好ましく、5～20秒が特に好ましい。

【0220】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を

行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。

【0221】

このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0222】

2-3. システム

露光部および熱現像部を備えた医療用レーザーイメージャーとして富士メディカルドライイメージャーFM-DPLを挙げることができる。該システムは、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術を利用することができる。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士フィルムメディカル（株）が提案した「AD network」の中のレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0223】

3. 本発明の用途

本発明の高ヨウ化銀写真乳剤を用いた熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0224】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0225】

実施例 1

1. PET支持体の作成、および下塗り

1-1. 製膜

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 μ mになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【 0 2 2 6 】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175 \cdot のロールを得た。

【 0 2 2 7 】

1 - 2. 表面コロナ放電処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ放電処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV \cdot A \cdot 分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【 0 2 2 8 】

1 - 3. 下塗り

(1) 下塗層塗布液の作成

処方①(感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-520(30質量%溶液)	59 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	5.4 g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4 \cdot)	0.91g
蒸留水	935ml

【 0 2 2 9 】

処方②(バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス	158 g
---------------------	-------

(固形分40質量%、スチレン／ブタジエン重量比=68/32)

2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-S-

トリアジンナトリウム塩 8 質量%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【0230】

処方③ (バック面側第2層用)

SnO ₂ /Sb ₂ O ₃ (9/1質量比、平均粒径0.038 μ m、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル (ICI 社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0231】

(2) 下塗り液の塗布

上記厚さ175 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m²(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0232】

2. バック層塗布液の調製と塗布

2-1. バック面塗布液の調製

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基プレカーサー化合物 1 を、 1.5 k g、 および界面活性剤（商品名：デモールN、花王（株）製） 225g、ジフェニルスルホン 937.5g、パラヒドロキシ安息香酸ブチルエステル（商品名メッキンス：上野製薬製） 15 g および蒸留水を加えて総量を 5.0kgに合わせて混合し、混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散した。分散方法は、混合液を平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填したUVM-2にダイヤフラムポンプで送液し、内圧 5 0 h P a 以上の状態で、所望の平均粒径が得られるまで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における450nmにおける吸光度と650nmにおける吸光度の比（D450/D650）が2. 2 以上であるところまで分散した。得られた分散物は、塩基プレカーサーの濃度で 2 0 重量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにろ過（平均細孔径：3 μ mのポリプロピレン製フィルター）を行って実用に供した。

【 0 2 3 3 】

（染料固体微粒子分散液の調製）

シアニン染料化合物－ 1 を6.0kgおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3.0 k g、花王（株）製界面活性剤デモールSNB 0.6 k g、および消泡剤（商品名：サーフィノール 1 0 4 E、日信化学（株）製） 0.15 k g を蒸留水 と混合して、総液量を 6 0 k g とした。混合液を横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）を用いて、0. 5 m m のジルコニアビーズで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における650nmにおける吸光度と750nmにおける吸光度の比（D650/D750）が5. 0 以上であるところまで分散した。得られた分散物は、シアニン染料の濃度で 6 質量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにフィルターろ過（平均細孔径：1 μ m）を行って実用に供した。

【 0 2 3 4 】

（ハレーション防止層塗布液の調製）

ゼラチン30g、ポリアクリルアミド24.5g、1 m o l / l の苛性2.2 g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ8 μ m、粒径標準偏差0.4）2.4g、ベンゾイソチアゾリノン0.08g、上記染料固体微粒子分散液35.9g、上記塩基

プレカーサーの固体微粒子分散液(a)を74.2g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム0.6g、青色染料化合物-1を0.21g、黄色染料化合物-1を0.15g、アクリル酸/エチルアクリレート共重合ラテックス（共重合比5/95）8.3gを混合し、水にて全体を818mlとし、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0235】

（バック面保護層塗布液の調製）

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.5g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、1mol/lの苛性6.8g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム0.5g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.27g、フッ素系界面活性剤（F-1）2質量%水溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤（F-2）2質量%水溶液を5.4ml、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体（共重合重量比5/95）6.0g、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）2.0gを混合し、水で1000mlとしてバック面保護層塗布液とした。

【0236】

2-2. バック層の塗布

【0237】

上記下塗り支持体のバック面側に、アンチハレーション層塗布液をゼラチン塗布量が 0.44 g/m^2 となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1.7 g/m^2 となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

【0238】

3. 画像形成層、中間層、表面保護層

3-1. 塗布用材料の準備

1) ハロゲン化銀乳剤の調製

（ハロゲン化銀乳剤1の調製）

蒸留水1420mlに1質量%ヨウ化カリウム溶液4.3mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン36.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、42℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加えて、希釈して195.6mlにした溶液Aとヨウ化カリウム21.8gを蒸留水にて容量218mlに希釈した溶

液 B を一定流量で 9 分間かけて全量添加した。その後、3.5 質量%の過酸化水素水溶液を 10ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86g に蒸留水を加えて、317.5ml に希釈した溶液 C とヨウ化カリウム 60g を蒸留水にて容量 600ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 120 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 8.1 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液 C および溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀 1 モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 8.0 のハロゲン化銀分散物を作成した。

【 0 2 3 9 】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃ に維持して、0.34 質量%の 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5ml 加え、40 分後に 47℃ に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 C をメタノール溶液で銀 1 モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて 91 分間熟成した。その後、分光増感色素 A と増感色素 B のモル比で 3 : 1 のメタノール溶液を銀 1 モル当たり増感色素 A と B の合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1 分後に N,N'-ジヒドロキシ-N'',N''-ジエチルメラミンの 0.8 質量%メタノール溶液 1.3ml を加えてハロゲン化銀乳剤 1 を作成した。

【 0 2 4 0 】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.040 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 18% の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

【 0 2 4 1 】

(塗布液用混合乳剤 A 1 の調製)

ハロゲン化銀乳剤 1 を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量%水溶液にて銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 kg あた

りハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水し、塗布液用混合乳剤A1を調製した。

【0242】

(ハロゲン化銀乳剤2の調製)

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.3gとヨウ化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム44.2gとヨウ化カリウム2.2gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0243】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。その後、分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で3:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1分後にN,N'-ジヒドロキシ-N'',N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加えて、ハロゲン化銀乳剤2を作成した。

【 0 2 4 4 】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.042\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【 0 2 4 5 】

(塗布液用混合乳剤 A 2 の調製)

ハロゲン化銀乳剤 2 を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 k g あたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 A 2 を調製した。

【 0 2 4 6 】

2) 脂肪酸銀分散物の調製

(脂肪酸銀分散物 A の調製)

ヘンケル社製ベヘン酸 (製品名 E denor C22-85R) 87.6Kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、 t -ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Aを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L (pH4.0) を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lの t -ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Aの全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液Aを添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液Aのみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液Aの添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Aの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、

また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0247】

ベヘン酸ナトリウム溶液Aを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0248】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a,b,cは本文の規定)

【0249】

乾燥固形分260Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3Kgおよび水を添加し、全体量を1000Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【0250】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1260\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0251】

（脂肪酸銀分散物Bの調製）

＜再結晶ベヘン酸の調製＞

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）100Kgを、1200Kgのイソプロピルアルコールにまぜ、50℃で溶解し、 $10\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、30℃

まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、3℃/時間にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100Kgのイソプルピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化してGC-FID測定をしたところ、ベヘン酸銀含有率は96モル%、それ以外にリグノセリン酸が2モル%、アラキジン酸が2モル%含まれていた。

＜脂肪酸銀分散物Bの調製＞

再結晶ベヘン酸88Kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、t-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L (pH4.0) を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのt-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液Bの全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液Bのみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液Bの添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0252】

ベヘン酸ナトリウム溶液Bを添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 μ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0253】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.21\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.4\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比2.1、平均球相当径 $0.51\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数11%の結晶であった。(a,b,cは本文の規定)

【 0 2 5 4 】

乾燥固形分260Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3Kgおよび水を添加し、全体量を1000Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【 0 2 5 5 】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1150\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで 18°C の分散温度に設定した。

3) 還元剤分散物の調製

【 0 2 5 6 】

(還元剤錯体-1分散物の調製)

還元剤錯体-1 (6,6'-ジ-t-ブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ブチリデンジフェノール) とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体) 10Kg、トリフェニルホスフィンオキシド0.12Kgおよび変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて4時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤錯体の濃度が22質量%になるように調製し、還元剤錯体-1分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径 $0.45\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収

納した。

【 0 2 5 7 】

(還元剤－2分散物の調製)

還元剤－2 (6,6' -ジ-*t*-ブチル-4,4' -ジメチル-2,2' -ブチリデンジフェノール) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を60℃で5時間加熱処理し、還元剤－2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.40 μ m、最大粒子径1.5 μ m以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 5 8 】

4) 水素結合性化合物－1分散物の調製

水素結合性化合物－1 (トリ (4 -*t*-ブチルフェニル) ホスフィンオキシド) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を80℃で1時間加温し、水素結合性化合物－1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径0.35 μ m、最大粒子径1.5 μ m以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 5 9 】

5) 現像促進剤－1分散物の調製

現像促進剤－１を10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポパールMP203）の10質量%水溶液20Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤－１分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径 $0.48\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 6 0 】

6) 現像促進剤－２および色調調整剤－１の固体分散物についても現像促進剤－１と同様の方法により分散し、20質量%の分散液を得た。

【 0 2 6 1 】

7) ポリハロゲン化合物の調製

(有機ポリハロゲン化合物－１分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物－１（トリブロモメタンスルホニルベンゼン）10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製ポパールMP203）の20質量%水溶液10Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4Kgと、水14Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物－１分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 6 2 】

(有機ポリハロゲン化合物－２分散物の調製)

有機ポリハロゲン化合物－２（Ｎ－ブチル－３－トリブロモメタンスルホニルベンゾアミド）10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の10質量％水溶液20Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量％水溶液0.4Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM－2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量％になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物－２分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【 0 2 6 3 】

８）フタラジン化合物－１溶液の調製

8Kgのクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量％水溶液3.15Kgとフタラジン化合物－１（6-イソプロピルフタラジン）の70質量％水溶液14.28Kgを添加し、フタラジン化合物－１の5質量％溶液を調製した。

【 0 2 6 4 】

９）顔料－１分散物の調製

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王（株）製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて25時間分散した。その後、水で希釈して、顔料濃度が5質量％になるように調整して、顔料－１分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【 0 2 6 5 】

１０）SBRラテックス液の調製

SBRラテックスは以下により調整した。

ガスモノマー反応装置（耐圧硝子工業(株)製TAS-2J型）の重合釜に、蒸留水287g、界面活性剤（パイオニンA-43-S（竹本油脂(株)製）：固形分48.5質量%）7.73g、1mol/リットルNaOH14.06ml、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩0.15g、スチレン255g、アクリル酸11.25g、tert-ドデシルメルカプタン3.0gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度200rpmで攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3-ブタジエン108.75gを圧入して内温60℃まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム1.875gを水50mlに溶解した液を添加し、そのまま5時間攪拌した。さらに90℃に昇温して3時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、1mol/リットルのNaOHとNH₄OHを用いてNa⁺イオン：NH₄⁺イオン=1：5.3（モル比）になるように添加処理し、pH8.4に調整した。その後、孔径1.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、SBRラテックスを774.7g得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度3ppmであった。高速液体クロマトグラフィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、145ppmであった。

【0266】

上記ラテックスは平均粒径90nm、Tg=17℃、固形分濃度44質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.80mS/cm（イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液（44質量%）を25℃にて測定）、pH8.4

【0267】

3-2. 塗布液の調製

1) 画像形成層塗布液-11の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物A1000g、水276ml、顔料-1分散物33g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg:17℃)液1082g、還元剤錯体-1分散物299g、現像促進剤-1分散物5.7g、メルカプト化合物-1水溶液9ml、メ

ルカプト化合物-2水溶液27mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤A1を117g添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0268】

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No.1ローター、60rpm）で25[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ230、60、46、24、18[mPa・s]であった。

【0269】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.38mgであった。

【0270】

2) 画像形成層塗布液-21の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物B1000g、水276ml、顔料-1分散物35g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物32g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物46g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg:17℃)液1082g、還元剤-2分散物153g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤A1を140g添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No.1ローター、60rpm）で40[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ530、144、96、51、28[mPa・s]であった。

【0271】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.25mgであった。

【0272】

3) 中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)1000g、顔料-1の分散物272g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19質量%液4200mlにエアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を27ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を135ml、総量10000gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、 9.1ml/m^2 になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で58[mPa・s]であった。

【0273】

4) 表面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19.0質量%液112g、フタル酸の15質量%メタノール溶液を30ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを 18.6ml/m^2 になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で20[mPa・s]であった。

【0274】

5) 表面保護層第2層塗布液の調製

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤(F-1)の2質量%溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤(F-2)の2質量%水溶液を5.4ml、エアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23ml、ポリ

メチルメタクリレート微粒子(平均粒径 $0.7\mu\text{m}$)4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径 $4.5\mu\text{m}$)21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、 0.5mol/L 濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層第2層塗布液とし、 8.3ml/m^2 になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計 40°C (No.1ローター,60rpm) で $19[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

【 0 2 7 5 】

3-3. 熱現像感光材料の作成

3-3-1. 熱現像感光材料-11の作成

バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層塗布液-11を用いた画像形成層、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、画像形成層と中間層は 31°C に、表面保護層第1層は 36°C に、表面保護層第2層は 37°C に温度調整した。

画像形成層の各化合物の塗布量 (g/m^2) は以下の通りである。

【 0 2 7 6 】

ベヘン酸銀	5. 5 8
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0. 0 3 6
ポリハロゲン化合物-1	0. 1 2
ポリハロゲン化合物-2	0. 3 7
フタラジン化合物-1	0. 1 9
SBRラテックス	9. 9 8
還元剤錯体-1	1. 4 1
現像促進剤-1	0. 0 2 5
メルカプト化合物-1	0. 0 0 2
メルカプト化合物-2	0. 0 1 2
ハロゲン化銀 (Agとして)	0. 0 9 1

【 0 2 7 7 】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続くチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25℃で湿度40～60%RHで調湿した後、膜面を70～90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【 0 2 7 8 】

作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

【 0 2 7 9 】

3-3-2. 熱現像感光材料-21の作成

熱現像感光材料-11に対して、画像形成層塗布液-11を画像形成層塗布液-21に変更し、さらにハレーション防止層から黄色染料化合物-1を除き、バック面保護層および表面保護層のフッ素系界面活性剤をF-1およびF-2からそれぞれF-3およびF-4に変更した他は熱現像感光材料-11と同様にして熱現像感光材料-21を作製した。

このときの画像形成層の各化合物の塗布量 (g/m^2) は以下の通りである。

【 0 2 8 0 】

ベヘン酸銀	5. 2 7
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0. 0 3 6
ポリハロゲン化合物-1	0. 1 7
ポリハロゲン化合物-2	0. 2 8
フタラジン化合物-1	0. 1 8
SBRラテックス	9. 4 3

還元剤－ 2	0 . 7 7
水素結合性化合物－ 1	0 . 2 8
現像促進剤－ 1	0 . 0 1 9
現像促進剤－ 2	0 . 0 2 0
色調調整剤－ 1	0 . 0 0 8
メルカプト化合物－ 2	0 . 0 0 3
ハロゲン化銀（A gとして）	0 . 0 9 1

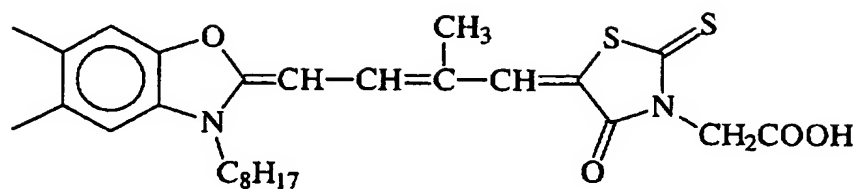
【 0 2 8 1 】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

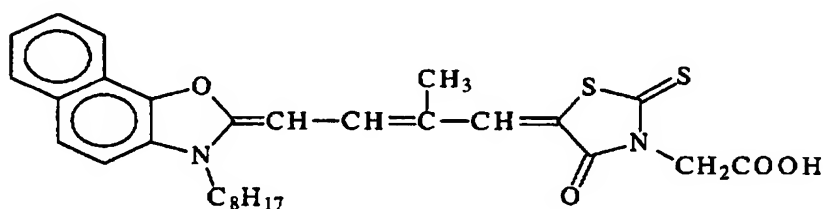
【 0 2 8 2 】

【化 2 2】

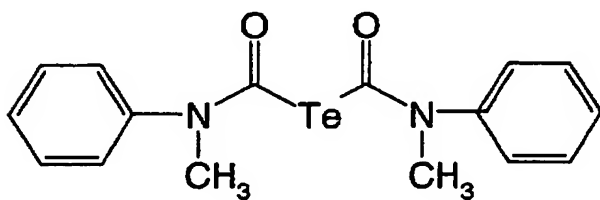
分光増感色素 A



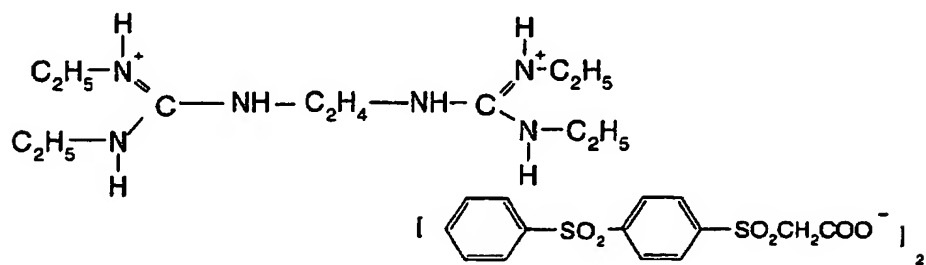
分光増感色素 B



テルル増感剤 C



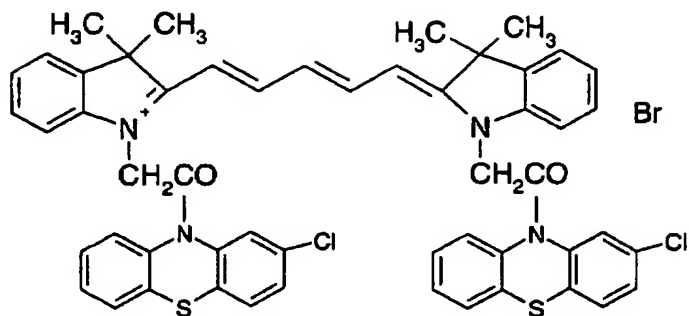
塩基プレカーサー化合物-1



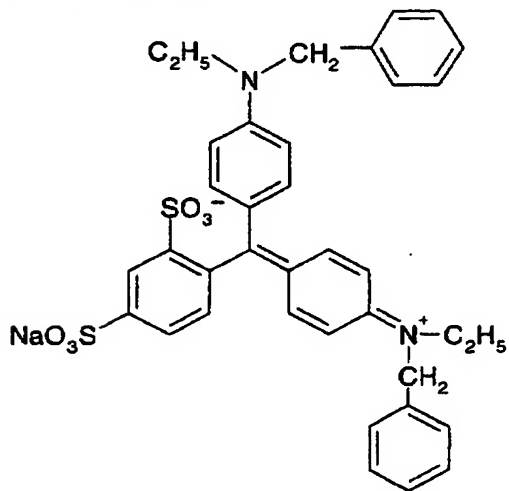
【 0 2 8 3 】

【化 2 3】

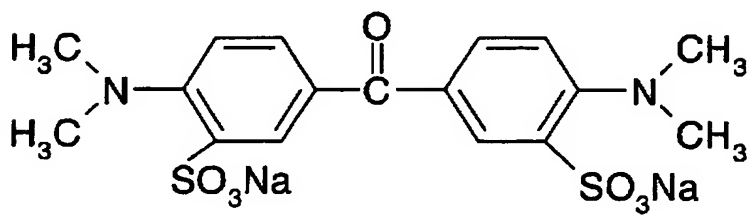
シアニン染料化合物-1



青色染料化合物-1



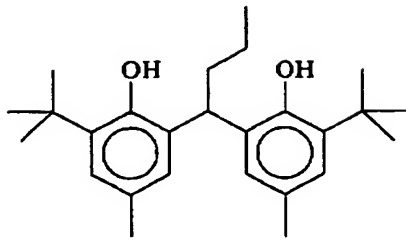
黄色染料化合物-1



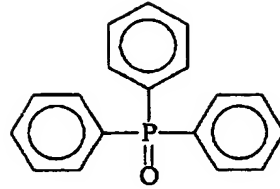
【 0 2 8 4 】

【化 24】

(還元剤錯体-1)

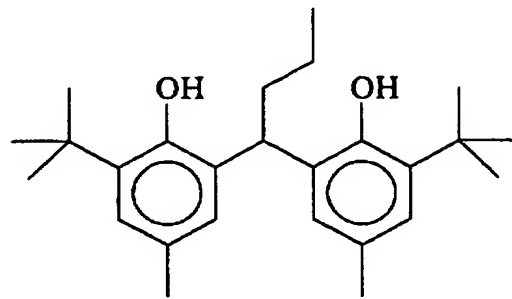


と

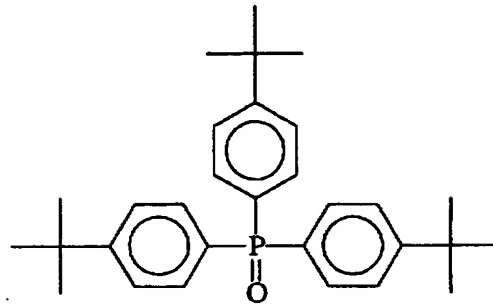


の 1 : 1 錯体

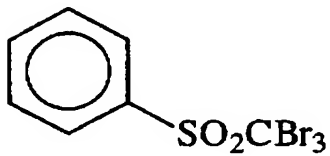
(還元剤-2)



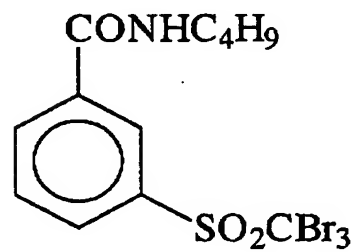
(水素結合性化合物-1)



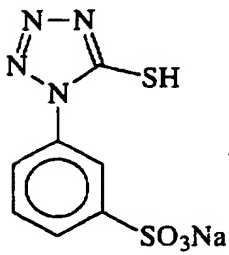
(ポリハロゲン化合物-1)



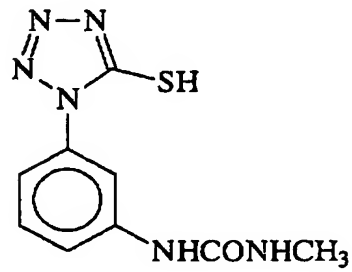
(ポリハロゲン化合物-2)



(メルカプト化合物-1)



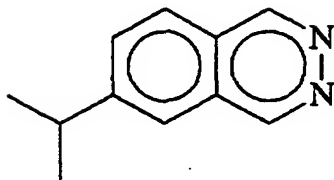
(メルカプト化合物-2)



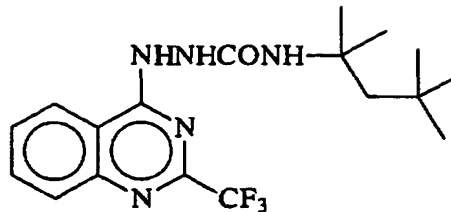
【 0 2 8 5 】

【化 25】

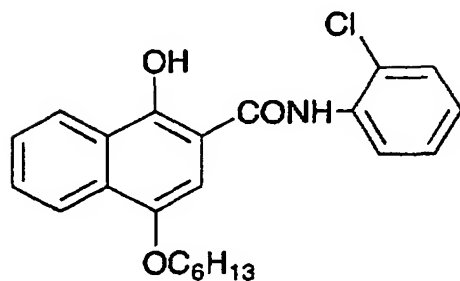
(フタラジン化合物-1)



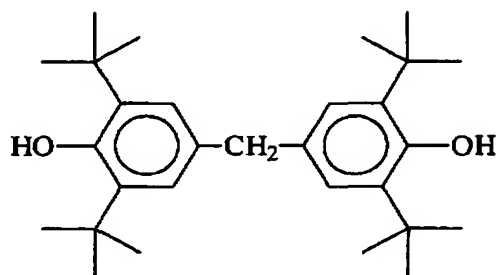
(現像促進剤-1)



(現像促進剤-2)



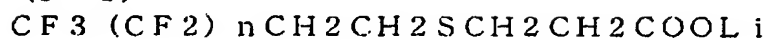
(色調調整剤-1)



【0286】

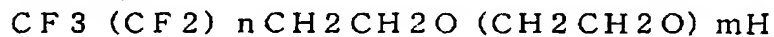
【化 26】

(F-1)



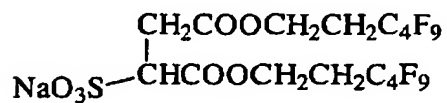
$n = 5 \sim 11$ の混合物

(F-2)

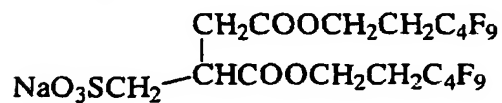


$n = 5 \sim 11$ 、 $m = 5 \sim 15$ の混合物

(F-3)



(F-4)



【0287】

3-3-3. 熱現像感光材料-12および22の作成

塗布液用混合乳剤 A 1 の代わりに塗布液用混合乳剤 A 2 を用いた以外は熱現像感光材料-11 および 2 1 と同様にして、熱現像感光材料-1 2 および 2 2 を作成した。

【 0 2 8 8 】

3-3-4. 熱現像感光材料-1 3 および 2 4 の作成

1) ハロゲン化銀乳剤 3 の調製

ハロゲン化銀乳剤 1 において N, N' -ジヒドロキシ-N'', N'' -ジエチルメラミンの 0.8 質量% メタノール溶液 1.3 ml を加えてから 4 分後に、一般式 (1) の化合物である例示化合物 (2-1 7) をメタノール溶液で銀 1 モルに対して 1.4×10^{-2} モル添加した以外は乳剤 1 と同様にしてハロゲン化銀乳剤 3 を作成した。

【 0 2 8 9 】

2) 塗布液用混合乳剤 A 3 の調製

ハロゲン化銀乳剤 3 を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードを 1 質量% 水溶液にて銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 k g あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 1 k g あたり 0.34 g となるように一般式 (1) の化合物である例示化合物 (1 7) を添加した。

【 0 2 9 0 】

3) 画像形成層塗布液-1 3 の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 A を 1000 g、水 276 ml、顔料-1 分散物 33 g、有機ポリハロゲン化合物-1 分散物 21 g、有機ポリハロゲン化合物-2 分散物 58 g、フタラジン化合物-1 溶液 173 g、SBR ラテックス (Tg: 1 7 °C) 液 1082 g、還元剤錯体-1 分散物 299 g、現像促進剤-1 分散物 5.7 g、メルカプト化合物-1 水溶液 9 ml、メルカプト化合物-2 水溶液 27 ml を順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤 A 3 を 117 g 添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【 0 2 9 1 】

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40 °C (No. 1

ローター、60rpm) で 2 5 [mPa・s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 R F S フルードスペクトロメーターを使用した 25℃での塗布液の粘度は剪断速度が 0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ 230、60、46、24、18 [mPa・s] であった。

【 0 2 9 2 】

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0. 3 8 m g であった。

【 0 2 9 3 】

4) 画像形成層塗布液－23の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 B を 1000g、水 276ml、顔料－1 分散物 35g、有機ポリハロゲン化合物－1 分散物 32g、有機ポリハロゲン化合物－2 分散物 46g、フタラジン化合物－1 溶液 173g、SBR ラテックス (Tg: 1 7℃) 液 1082 g、還元剤－2 分散物 153g、水素結合性化合物－1 分散物 55g、現像促進剤－1 分散物 4.8g、現像促進剤－2 分散物 5.2g、色調調整剤－1 分散物 2.1g、メルカプト化合物－2 水溶液 8ml を順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤 A 3 を 140g 添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40℃ (No.1 ローター、60rpm) で 4 0 [mPa・s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 R F S フルードスペクトロメーターを使用した 25℃での塗布液の粘度は剪断速度が 0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ 530、144、96、51、28 [mPa・s] であった。

【 0 2 9 4 】

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0. 2 5 m g であった。

【 0 2 9 5 】

5) 塗布

実施例 1 の画像形成層塗布液－1 1 および 1 2 のかわりに画像形成層塗布液－1 3 および 2 3 を用いて、熱現像感光材料－1 1 および 1 2 と同様にして、熱現像感光材料－1 3 および 2 3 を作成した。

【 0 2 9 6 】

3－3－5. 熱現像感光材料－1 4 および 2 4 の作成

1) ハロゲン化銀乳剤4の調製

ハロゲン化銀乳剤1においてN,N'-ジヒドロキシ-N'',N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加えてから4分後に、一般式(1)の化合物である例示化合物(2-28)をメタノール溶液で銀1モルに対して 1.4×10^{-2} モル添加してた以外は乳剤1と同様にしてハロゲン化銀乳剤4を作成した。

【0297】

2) 塗布液用混合乳剤A4の調製

ハロゲン化銀乳剤4を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水し、塗布液用混合乳剤1kgあたり0.34gとなるように一般式(1)の化合物である例示化合物(2-28)を添加した。

【0298】

3) 画像形成層-14の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物Aを1000g、水276ml、顔料-1分散物33g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1082g、還元剤錯体-1分散物299g、現像促進剤-1分散物5.7g、メルカプト化合物-1水溶液9ml、メルカプト化合物-2水溶液27mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤A4を117g添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0299】

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で25[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ230、60、46、24、18[mPa・s]であった。

【0300】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.38mgであった。

【 0 3 0 1 】

4) 画像形成層塗布液-24の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物Bを1000g、水276ml、顔料-1分散物35g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物32g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物46g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1082g、還元剤-2分散物153g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促進剤-1分散物4.8g、現像促進剤-2分散物5.2g、色調調整剤-1分散物2.1g、メルカプト化合物-2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤A4を140g添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で40[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ530、144、96、51、28[mPa・s]であった。

【 0 3 0 2 】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.25mgであった。

【 0 3 0 3 】

5) 塗布

実施例1の画像形成層塗布液-11および12のかわりに画像形成層塗布液-14および24を用いて、熱現像感光材料-11および12と同様にして、熱現像感光材料-14および24を作成した。

【 0 3 0 4 】

3-3-6. 熱現像感光材料-15および25の作成

1) ハロゲン化銀乳剤5の調製

ハロゲン化銀乳剤1においてN,N'-ジヒドロキシ-N'',N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加えてから4分後に、一般式(1)の化合物である例示化合物(2-26)をメタノール溶液で銀1モルに対して 1.4×10^{-2} モル添加した以外は乳剤1と同様にしてハロゲン化銀乳剤5を作成した。

【 0 3 0 5 】

2) 塗布液用混合乳剤 A 5 の調製

ハロゲン化銀乳剤 5 を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量% 水溶液にて銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 k g あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 1 k g あたり 0.34 g となるように一般式 (1) の化合物である例示化合物 (2-26) を添加した。

【0306】

3) 画像形成層塗布液-15 の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 A 1000g、水 276ml、顔料-1 分散物 33g、有機ポリハロゲン化合物-1 分散物 21g、有機ポリハロゲン化合物-2 分散物 58g、フタラジン化合物-1 溶液 173g、SBR ラテックス (Tg: 17℃) 液 1082 g、還元剤錯体-1 分散物 299g、現像促進剤-1 分散物 5.7g、メルカプト化合物-1 水溶液 9ml、メルカプト化合物-2 水溶液 27ml を順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤 A 5 を 117g 添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0307】

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40℃ (No.1 ローター、60rpm) で 25 [mPa・s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 RFS フルードスペクトロメーターを使用した 25℃ での塗布液の粘度は剪断速度が 0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ 230、60、46、24、18 [mPa・s] であった。

【0308】

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0.38 mg であった。

【0309】

4) 画像形成層塗布液-25 の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 B を 1000g、水 276ml、顔料-1 分散物 35g、有機ポリハロゲン化合物-1 分散物 32g、有機ポリハロゲン化合物-2 分散物 46g、フタラジン化合物-1 溶液 173g、SBR ラテックス (Tg: 17℃) 液 1082 g、還元剤-2 分散物 153g、水素結合性化合物-1 分散物 55g、現像促進剤-1 分散物 4.8g、現像

促進剤－2分散物5.2g、色調調整剤－1分散物2.1g、メルカプト化合物－2水溶液8mlを順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤A 5を140g添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No.1ローター、60rpm）で40[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ530、144、96、51、28[mPa・s]であった。

【0310】

塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.25mgであった。

【0311】

5) 塗布

画像形成層塗布液－11および12のかわりに画像形成層塗布液－15および25を用いて、熱現像感光材料－11および12と同様にして、熱現像感光材料－15および25を作成した。

【0312】

3-3-7. 熱現像感光材料－16および26の作成

1) ハロゲン化銀乳剤6の調製

ハロゲン化銀乳剤1においてN,N'-ジヒドロキシ-N'',N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加えてから4分後に、一般式(1)の化合物である例示化合物(2-6)をメタノール溶液で銀1モルに対して 1.4×10^{-2} モル添加した以外は乳剤1と同様にしてハロゲン化銀乳剤6を作成した。

【0313】

2) 塗布液用混合乳剤A 6の調製

ハロゲン化銀乳剤6を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水し、塗布液用混合乳剤1kgあたり0.34gとなるように一般式(1)の化合物である例示化合物(2-6)を添加した。

【 0 3 1 4 】

3) 画像形成層塗布液 - 1 6 の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 A を 1000g、水 276ml、顔料 - 1 分散物 33g、有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物 21g、有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物 58g、フタラジン化合物 - 1 溶液 173g、SBRラテックス (Tg: 1 7 °C) 液 1082 g、還元剤錯体 - 1 分散物 299g、現像促進剤 - 1 分散物 5.7g、メルカプト化合物 - 1 水溶液 9ml、メルカプト化合物 - 2 水溶液 27ml を順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤 A 6 を 117g 添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【 0 3 1 5 】

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40°C (No. 1 ローター、60rpm) で 2 5 [mPa · s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 R F S フルードスペクトロメーターを使用した 25°C での塗布液の粘度は剪断速度が 0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ 230、60、46、24、18 [mPa · s] であった。

【 0 3 1 6 】

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0. 3 8 m g であった。

【 0 3 1 7 】

4) 画像形成層塗布液 - 2 6 の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 B を 1000g、水 276ml、顔料 - 1 分散物 35g、有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物 32g、有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物 46g、フタラジン化合物 - 1 溶液 173g、SBRラテックス (Tg: 1 7 °C) 液 1082 g、還元剤 - 2 分散物 153g、水素結合性化合物 - 1 分散物 55g、現像促進剤 - 1 分散物 4.8g、現像促進剤 - 2 分散物 5.2g、色調調整剤 - 1 分散物 2.1g、メルカプト化合物 - 2 水溶液 8ml を順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤 A 6 を 140g 添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40°C (No. 1 ローター、60rpm) で 4 0 [mPa · s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 R F S フルードスペクトロメーター

ーを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ530、144、96、51、28 [mPa・s]であった。

【0318】

塗布液中のジルコニウム量は銀1 gあたり0.25 mgであった。

【0319】

5) 塗布

画像形成層塗布液-11および12のかわりに画像形成層塗布液-16および26を用いて、熱現像感光材料-11および12と同様にして、熱現像感光材料-16および26を作成した。

【0320】

3-3-8. 熱現像感光材料-17および27の作成

1) 塗布液用混合乳剤A7の調製

ハロゲン化銀乳剤1を溶解し、塗布液用混合乳剤1 kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2 gとなるように加水し、塗布液用混合乳剤A7を調製した。

【0321】

2) 画像形成層塗布液-17の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物A1000g、水276ml、顔料-1分散物33g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス(Tg: 17℃)液1082 g、還元剤錯体-1分散物299g、現像促進剤-1分散物5.7gを順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤A7を117g添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0322】

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃ (No.1ローター、60rpm) で25 [mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ230、60、46、24、18 [mPa・s]であった。

【 0 3 2 3 】

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0. 3 8 m g であった。

【 0 3 2 4 】

3) 画像形成層塗布液－ 2 7 の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 B 1000g、水 276ml、顔料－ 1 分散物 35g、有機ポリハロゲン化合物－ 1 分散物 32g、有機ポリハロゲン化合物－ 2 分散物 46g、フタラジン化合物－ 1 溶液 173g、SBRラテックス(Tg: 1 7℃)液 1082 g、還元剤－ 2 分散物 153g、水素結合性化合物－ 1 分散物 55g、現像促進剤－ 1 分散物 4.8g、現像促進剤－ 2 分散物 5.2g、色調調整剤－ 1 分散物 2.1g を順次添加し、塗布直前に塗布液用混合乳剤 A 7 を 140g 添加して良く混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40℃ (No. 1 ローター、60rpm) で 4 0 [mPa・s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 R F S フルードスペクトロメーターを使用した 25℃ での塗布液の粘度は剪断速度が 0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ 530、144、96、51、28 [mPa・s] であった。

【 0 3 2 5 】

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0. 2 5 m g であった。

【 0 3 2 6 】

5) 塗布

画像形成層塗布液－ 1 1 および 1 2 のかわりに画像形成層塗布液－ 1 7 および 2 7 を用いて、熱現像感光材料－ 1 1 および 1 2 と同様にして、熱現像感光材料－ 1 7 および 2 7 を作成した。

【 0 3 2 7 】

用いたハロゲン化銀乳剤及び塗布処方の内容を表 1 にまとめた。

【 0 3 2 8 】

【表 1】

試料 No.	乳剤 No	ハロゲン組成	一般式 (1) の 化合物 No	塗布液 No	備考
11	1	AgI	なし	2-17, 2-23	本発明
12	2	AgBrI3.5	"	"	比較例
13	3	AgI	2-17	"	本発明
14	4	"	2-28	"	"
15	5	"	2-26	"	"
16	6	"	2-6	"	"
17	1	"	なし	なし	比較例
21	"	"	なし	2-17, 2-23	本発明
22	2	"	"	"	比較例
23	3	"	2-17	"	本発明
24	4	"	2-28	"	"
25	5	"	2-26	"	"
26	6	"	2-6	"	"
27	1	"	なし	なし	比較例

【 0 3 2 9 】

4. 写真性能の評価

1) 包装

得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%RHの環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料)

PET 10 μ m/PE 12 μ m/アルミ箔9 μ m/Ny 15 μ m/カーボン3質量%を含むポリエチレン50 μ m

酸素透過率：0.02ml/atm \cdot m² \cdot 25℃ \cdot day、水分透過率：0.10g/atm \cdot m² \cdot 25℃ \cdot day

【 0 3 3 0 】

2) 露光、熱現像処理

各試料は富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L (最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載)にて露光・熱現像(112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒータで熱現像感光材料-11から17は合計24秒、熱現像感光材料-21から27は合計14秒)した。

【 0 3 3 1 】

3) 評価項目

(かぶり)

得られた画像の未露光部分の濃度をマクベス濃度計により測定した。

(感度)

かぶり + 1. 0 の濃度を得るのに必要な露光量の逆数を感度とし、試料 1 1 の感度を 1 0 0 として相対値で表記した。

(未処理の感光材料の保存性 (経時かぶり) の評価)

得られた感光材料を 3 0 ℃ で 2 ヶ月保存し、経時でのかぶりの変化を測定した。このかぶりの変化を、初期の濃度と保存後の濃度との差 ($\Delta F o g$) で示した。

【 0 3 3 2 】

(プリントアウト性能の評価)

処理後のサンプルを 3 0 ℃ 7 0 % R H の環境下に設置し、1 0 0 0 ルクスの照度の蛍光灯下で 3 日間放置した。処理前に対する被り部分の濃度の増加をプリントアウト性能とした。

得られた結果を表 2 に示した。

【 0 3 3 3 】

【表 2】

試料 No	感度	Δ Fog	プリントアウト 性能	備考
11	100	0.04	0.01	本発明
12	107	0.08	0.14	比較例
13	104	0.01	0.01	本発明
14	105	0.01	0.00	本発明
15	104	0.00	0.01	本発明
16	103	0.02	0.00	本発明
17	82	0.06	0.04	比較例
21	101	0.05	0.02	本発明
22	109	0.07	0.11	比較例
23	106	0.00	0.01	本発明
24	107	0.01	0.01	本発明
25	106	0.00	0.00	本発明
26	103	0.01	0.01	本発明
27	84	0.07	0.04	比較例

【0334】

この結果から明らかなように、本発明の試料は高感度でプリントアウト性能に優れ、かつ保存中にかぶりが増大することなく、保存性に優れていることが分かる。

【0335】

【発明の効果】

本発明により、高感度でプリントアウト性能に優れ、かつ保存性に優れた熱現像感光材料が得られる。

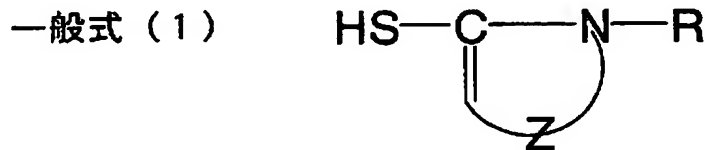
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、高感度でかつ処理後の光画像保存性に優れ、生保存性にも優れた熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上の一方の面上にバインダー、有機銀塩、銀イオン用還元剤、有機ポリハロゲン化合物、および感光性ハロゲン化銀を含む少なくとも1層の画像形成層を有し、レーザー光で露光されることを特徴とする熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀の沃化銀含有率が10モル%以上100モル%以下であり、かつ、下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】



式中、Zは、窒素原子を少なくとも2つ以上含む5員環または6員の複素芳香族環を形成するための原子群を表す。Rは、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、およびアリアル基を表す。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-042974
受付番号	50300274605
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 2月25日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼210番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100079049
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	中島 淳

【選任した代理人】

【識別番号】	100084995
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	加藤 和詳

【選任した代理人】

【識別番号】	100085279
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿四丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	西元 勝一

【選任した代理人】

【識別番号】	100099025
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	福田 浩志

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名 富士写真フイルム株式会社